

Zeitschrift

für

74969

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, C. W. BLOMSTRAND-Lund, B. BRAUNER-Prag,
F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala,
A. COSSA-Turin, W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, W. GIBBS-New-
port, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-
Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-
Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, V. MEYER-Heidelberg, L. MOND-
London, L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS
ROOZEBOOM-Leiden, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover,
W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London,
CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

sowie mit besonderer Unterstützung von

W. Nernst

o. Professor an der Universität Göttingen
Direktor des Instituts f. physikalische Chemie u. Elektrochemie

herausgegeben von

Richard Lorenz

Professor für Elektrochemie am eidg. Polytechnikum in Zürich.

Dreizehnter Band.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1897.

Einleitung

Anorganische Chemie

von Dr. W. C. C. C.

Leipzig, 1885

Die Anorganische Chemie ist diejenige Zweig der Chemie, welche sich mit der Kenntniss der Eigenschaften, der Verbindungen und der Umwandlungen der anorganischen Körper beschäftigt. Sie ist eine der ältesten Wissenschaften und hat in der neueren Zeit eine bedeutende Erweiterung erfahren. Die Anorganische Chemie ist eine der wichtigsten Grundlagen der Naturwissenschaft und hat eine grosse Bedeutung für die Technik und die Industrie.

Leipzig, 1885

Verlag von C. F. C.

Leipzig, 1885

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

	Seite
K. KRAUT, Kohlensaures Zinkoxyd	1
NAGENDRA CH NÄG, Über neue Kobalt- und Nickelsalze	16
W. SPRING, Über die Durchsichtigkeit der Lösungen farbloser Salze . .	19
W. SPRING und L. ROMANOFF, Über die Löslichkeit von Blei und Wismut in Zink. Nachweis einer kritischen Temperatur. Mit 1 Figur im Text	29
DAGMAR SCHOU, Über ein neues Doppelsalz des Platosemidiammins . .	36
F. MYLIUS, F. FÖRSTER und G. SCHOENE, Untersuchungen über den Stahl. Mit 1 Figur im Text	38
W. S. HENDRIXSON, Beiträge zur Kenntnis der Dissoziation in Lösungen .	73
T. W. RICHARDS und H. G. PARKER, Neubestimmung des Atomgewichtes von Magnesium. Mit 3 Figuren im Text	81
F. A. GOOCH und CHARLOTTE FAIRBANKS, Über die jodmetrische Bestim- mung der Molybdänsäure. Mit 2 Figuren im Text	101
PHILIP E. BROWNING und LOUIS C. JONES, Über die Bestimmung des Cad- miums als Oxyd	110
PHILIP E. BROWNING, Über die Reduktion der Vanadinsäure durch Jod- und Bromwasserstoffsäure und die volumetrische Bestimmung der- selben durch Titration in alkalischer Lösung mit Jod	113
CHARLOTTE FAIRBANKS, Über eine jodometrische Methode zur Bestimmung des Phosphors im Eisen	117
A. W. PEIRCE, Über die Existenz des Selenmonoxyds	121
F. W. KÜSTER, Kritische Studien zur volumetrischen Bestimmung von karbonhaltigen Alkalilaugen und von Alkalikarbonaten, sowie über das Verhalten von Phenolphthaleïn und Methylorange als Indikatoren	127
F. MYLIUS und R. FUNK, Korrosionserscheinungen an Zinkplatten . . .	151
— — Notiz über die elektrolytische Reinigung des Cadmiums	157
D. ALBERT KREIDER und J. E. BRECKENRIDGE, Über Trennung und Nach- weis von Kalium und Natrium	161
F. A. GOOCH und W. C. MORGAN, Über die Bestimmung des Tellurs durch Fällung als Jodid	169
S. M. JÖRGENSEN, Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodium- basen. VIII.	172

	Seite
W. MUTHMANN und A. CLEVER, Über einige Verbindungen des Phosphors mit dem Selen	191
— — Über das Stickstoffpentasulfid	200
— und F. MAWROW, Zur quantitativen Bestimmung des Wismuts . . .	209
W. PALMAER, Über die Iridiumammoniakverbindungen	211
KARL SEUBERT, Die Einheit der Atomgewichte	229
J. M. v. BEMMELEN, Die Absorption. Das Wasser in den Kolloïden, besonders in dem Gel der Kieselsäure. Mit 25 Figuren im Text .	233
IVOTIBHUSHAN BHADURI, Über die Umsetzung der Hypochlorite in Chlorate. Mit 3 Figuren im Text	384
— — Notiz über die Zersetzung von Merkurochlorid und die Bestimmung von freiem Chlor	407
L. M. DENNIS, Über die Trennung des Thoriums von den anderen seltenen Erden durch stickstoffwasserstoffsäures Kalium	412
D. ALBERT KREIDER, Über die Bestimmung des Sauerstoffes in der Luft und in wässriger Lösung. Mit 1 Figur im Text	418
PHILIP E. BROWNING und RICHARD J. GOODMAN, Über die Anwendung einiger organischer Säuren zur Bestimmung von Vanadin . . .	427
F. A. GOOCH und F. S. HAVENS, Eine Methode zur Trennung des Aluminiums vom Eisen	435
A. PICCINI, Über die Alaune des Vanadinsesquioxids. II. (Schluß) . . .	441
M. CAREY LEA, Ein Experiment mit Gold	447

Referate und Übersichten.

Argon und Helium (S. 357). Gruppe I: Alkalien und Analoga (S. 362), Gruppe II: Erdalkalien und Analoga (S. 364), Gruppe III: Erden und Analoga (S. 366), Gruppe IV: Kohlenstoff und Analoga (S. 371), Gruppe V: Stickstoff und Analoga (S. 375), Gruppe VI: Schwefel und Analoga [Amphigene] (S. 378), Gruppe VII: Halogene und Analoga (S. 380), Gruppe VIII: Schwere Metalle (S. 382).	
Die Fortschritte in der Analyse anorganischer Körper im Zeitraum Juli-Dezember 1895. Bearbeitet von ARTHUR ROSENHEIM	59

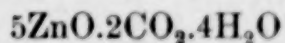
Sachregister	449
Autorenregister	453

Kohlensaures Zinkoxyd.

Von

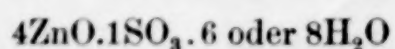
K. KRAUT.

Weder die älteren Analysen des Zinkhydrokarbonats¹ von BERZELIUS, SCHINDLER, WACKENRODER u. A., noch die ausgedehnten Untersuchungen von HEINR. ROSE haben zu einem Verständnis der beim Fällen von Zinksalzen mit kohlensauren Alkalien eintretenden Verhältnisse und zu allgemein anerkannten Formeln für diese Verbindungen geführt. Nach ROSE entstehen, je nachdem man in kleinerem oder in größerem Maßstabe arbeitet, kalte oder heiße, verdünnte oder konzentrierte Lösungen mit einander vermischt und die äquivalente Menge oder einen Überschufs von gesättigt-kohlensaurem Alkali anwendet, sehr verschiedene Hydrokarbonate, zu denen bei Anwendung von Kaliumbikarbonat noch das neutrale kohlensaure Zinkoxyd hinzutritt. Die Menge des mit 1 Mol. Kohlensäure verbundenen Zinkoxyds schwankt nach ROSE von 1 bis zu 3 Molekül. Alle diese Verhältnisse und die zahlreichen auf sie gegründeten Formeln erscheinen bei ROSE gleichwertig, während sie doch keine andere Bedeutung haben, als die Veränderungen, welche das ursprünglich entstehende Salz erleidet, anschaulich zu machen. In der That liegen die Verhältnisse einfacher, als ROSE annahm; nicht eine ganze Reihe von Zinkhydrokarbonaten ist existenzfähig, sondern das unter geeigneten Verhältnissen als erstes Produkt auftretende amorphe neutrale Zinkkarbonat, ZnCO_3 , kann entweder ohne Verlust von Kohlensäure in die beständige krystallisierte Form oder unter Verlust von Kohlensäure in das Hydrokarbonat



¹ BERZELIUS, *Jahresber.* 15, 180. — SCHINDLER, *Mag. Pharm.* 36, 50. — WACKENRODER, *Ann. Chem.* 11, 151. — SENARMONT, *Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 139. — BOUSSINGAULT, *Ann. Chim. Phys.* 29, 284. — HEINR. ROSE, *Pogg. Ann.* 85, 107.

übergehen. Indem diesem Hydrokarbonat wechselnde Mengen des krystallisierten neutralen Karbonats beigemischt bleiben, entstehen Produkte mit sehr verschiedenem Verhältnis zwischen Zinkoxyd und Kohlensäure, auch kann die Zusammensetzung des Hydrokarbonats weiter durch Zersetzungsprodukte oder durch fremde Beimengungen beeinflusst werden. Im reinen Zustande erhält man das Hydrokarbonat durch Kochen einer wässrigen Lösung des Bikarbonats. Auch durch Fällen von Zinkvitriol mit kohlensauren Alkalien aus kalten verdünnten oder aus kochenden Lösungen bei Anwendung äquivalenter Mengen beider Salze wird es nahezu rein erhalten, bei weniger kohlensaurem Alkali ist basisch-schwefelsaures Zinkoxyd



beigemischt. Überschufs von kohlensaurem Alkali entzieht bei Siedhitze dem Hydrokarbonat Kohlensäure und Wasser und führt es zuletzt in wasserfreies Zinkoxyd über. Endlich verliert das beigemengte basisch-schwefelsaure Salz einen Teil seiner Schwefelsäure, wenn es anhaltend mit Wasser gekocht wird.

Die für diese Untersuchung erforderlichen Analysen sind von mehreren meiner Assistenten und Schüler ausgeführt, die ich bei den erhaltenen Zahlen nennen werde. Besonderen Dank schulde ich Herrn Assistenten OTTO W. SCHULTZE, der sich der Mühe unterzog, viele von anderer Seite erhaltene Resultate durch wiederholte Versuche sicher zu stellen und zu ergänzen.

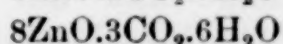
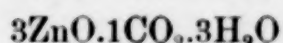
Trockene Niederschläge kann man durch Glühen im böhmischen Kugelrohr, Wägung des Rückstandes, sowie der entweichenden Kohlensäure und des Wassers analysieren und hierbei im Rückstande noch etwa vorhandene Schwefelsäure und Alkalien bestimmen. Ermittelt man den Gehalt an Zinkoxyd durch Glühen im Porzellantiegel, so ist zu berücksichtigen, daß Schwefelsäure im Glührückstande verbleiben, ja aus schwefelhaltigem Leuchtgase beim Glühen aufgenommen werden kann. Auch die Bestimmung der Kohlensäure und des Wassers durch Glühen mit chromsaurem Kali-Bleioxyd nach VOLHARD'S Weise haben wir vielfach angewandt. Doch ist eine Schattenseite dieses Verfahrens, daß die hier nicht immer zu vermeidende Beimengung kleiner Mengen von Filterfasern das Ergebnis stark beeinflusst. Da sich feuchte wie trockene Zinkkarbonate leicht und vollständig in Ammoniakwasser auflösen, so kann man behufs Bestimmung der Kohlensäure eine solche Lösung mit Chlorkalcium fällen und die Mischung bei Luftabschluß stehen lassen, bis der

kohlensaure Kalk krystallinisch geworden ist. Man wäscht den kohlensauren Kalk, ohne zuvor zu verdünnen, mit Ammoniakwasser zinkfrei und wägt als Ätzkalk.

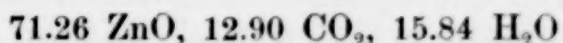
Zink, Zinkoxydhydrat und kohlensaures Zinkoxyd lösen sich nach JAHN¹ reichlich in überschüssiger wässriger Kohlensäure. Als eine solche, unter Anwendung von Zinkstaub dargestellte Lösung gekocht wurde, fiel Zinkhydrokarbonat nieder, das lufttrocken nachstehende Zusammensetzung zeigte.

Lufttrocken:			KOSSOWSKY:	
5ZnO	405	71.68	71.73	71.44
2CO ₂	88	15.57	15.80	15.61
4H ₂ O	72	12.75	12.90	12.88
<hr/>			<hr/>	
5ZnO.2CO ₂ .4H ₂ O	565	100.00	100.43	99.93
ZnO : CO ₂ = 100 :		21.73	22.02	21.85

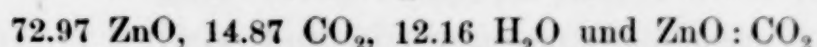
Von den außer der obigen in Frage kommenden Formeln



verlangt die erstere



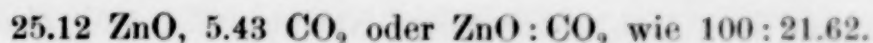
und das Verhältnis von ZnO : CO₂ wie 100 : 18.11, die zweite



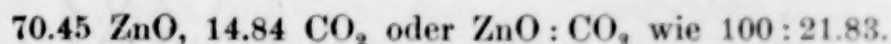
wie 100 : 20.37. Beide Formeln sind daher ausgeschlossen.

Zinkvitriol und gesättigtes kohlensaures Natron.

a. (Dr. CABOLET.) Je 50 g Zinkvitriol und krystallisiertes kohlensaures Natron (gleiche Moleküle) wurde jedes in 1 l Wasser gelöst. Der durch Eingießen der kalten Zinkvitriollösung in die gleichfalls kalte Sodalösung entstandene Niederschlag durch 15maliges Dekantieren mit reichlichen Mengen Wasser gewaschen und gepreßt, enthielt im feuchten Zustande



Nach dem Trocknen an der Luft wurden gefunden:



Das unter diesen Umständen durch kohlensaures Natron gefällte und ausgewaschene Zinkhydrokarbonat hat also dieselbe Zusammensetzung wie das aus dem Bikarbonat durch Kochen geschiedene.

¹ GMELIN'S *Handbuch* 3, 12. Siehe auch R. WAGNER, *Anal. Zeitschr.* 6, 169.

b. (OTTO W. SCHULTZE.) Eine auf 2° abgekühlte Lösung von 100 g krystallisiertem kohlensauren Natron in 3 l Wasser wurde in die ebenso abgekühlte und verdünnte Lösung von 100 g Zinkvitriol gegossen, wobei zu Anfang ein lösliches basisches Salz, dann ein voluminöser, flockig-schleimiger Niederschlag entstand. Er wurde sofort auf ein Saugfilter gebracht, mit eiskaltem Wasser gewaschen und analysiert. Im feuchten Zustande, unmittelbar nach der Darstellung, enthielt er auf 100 Zinkoxyd 32.83 Kohlensäure, nach dem Trocknen an der Luft waren auf dieselbe Menge Zinkoxyd nur 23.31 Kohlensäure zurückgeblieben.

Man könnte hieraus den Schlufs ziehen, der anfangs entstehende Niederschlag enthalte die Verbindung $5\text{ZnO} \cdot 3\text{CO}_2$ (Rechnung 100: 32.59). Da aber die beim ersten Eintropfen freiwerdende Kohlensäure in der Flüssigkeit gelöst bleibt, so ist die Fällung unter denselben Umständen wie durch Bikarbonat, d. h. bei Gegenwart überschüssiger Kohlensäure erfolgt und der höhere Kohlensäuregehalt des Niederschlages rührt höchst wahrscheinlich von einer Beimengung des leicht zersetzbaren amorphen neutralen Zinkkarbonats her. Die Bedingungen zur Bildung dieses Salzes sind also günstiger als bei dem Versuche a, bei dem die Zinkvitriollösung in die Lösung des kohlensauren Natrons gegossen wurde und somit von Anfang an ein Überschufs von gesättigt-kohlensaurem Natron vorhanden war, der freiwerdende Kohlensäure binden, ja selbst dem Niederschlage Kohlensäure entziehen kann.

Läfst man in die kochende 10%ige Lösung des 10-fach-gewässerten kohlensauren Natrons eine 10%ige Zinkvitriollösung eintropfen, ohne das Sieden zu unterbrechen, entfernt nach 5 Minuten langem Kochen die Flamme, läfst 24 Stunden absitzen, wäscht durch Dekantieren und trocknet auf Fließpapier an freier Luft, so werden folgende Niederschläge erhalten.

a. 2 Mol. und b. 4 Mol. kohlensaures Natron auf 1 Mol. Zinkvitriol
(Dr. X. FISCHER).

Lufttrocken:			a	b	b'	b''	c'
5ZnO	405	71.68	72.02	72.04	72.09	71.87	71.67
2CO ₂	88	15.57	15.31	15.41	15.09	14.57	15.12
4H ₂ O	72	12.75	13.28	12.79	12.57	13.89	13.21
5ZnO · 2CO ₂ · 4H ₂ O			565	100.00	100.61	100.24	99.75
5ZnO : 2CO ₂ = 100 :				21.73	21.26	21.39	20.93
						20.27	21.09

Die Niederschläge a und b waren schwefelsäurefrei. Ihre Zusammensetzung änderte sich nicht wesentlich, als wie bei b' nach

der Fällung eine Stunde unter Ersatz des verdunstenden Wassers gekocht, oder wie bei *b''* die Sodalösung auf das Vierfache verdünnt wurde.

Dieselbe Zusammensetzung wie dieser Niederschlag hat das käufliche Zincum carbonicum album:

Gefunden: 71.55 ZnO, 14.73 CO₂, 13.09 H₂O; Summa 99.37; ZnO : CO₂ = 100 : 20.58.

c. Der in derselben Weise wie *a* und *b*, aber aus gleichen Molekülen kohlensaurem Natron und Zinkvitriol erhaltene Niederschlag enthielt

ZnO 70.92, SO₃ 2.45, CO₂ 13.28, H₂O 14.01 (Summa 100.66).

Nimmt man an, daß die Kohlensäure hier, wie in *a* und *b*, als 5ZnO, 2CO₂, 4H₂O vorhanden sei, so berechnen sich für dieses Salz

ZnO 61.14, CO₂ 13.28, H₂O 10.87,

es bleiben für basisch-schwefelsaures Zinkoxyd

ZnO 9.78, SO₃ 2.45, H₂O 3.14,

entsprechend der Zusammensetzung

4ZnO	324	63.28	63.63
SO ₃	80	15.62	15.92
6H ₂ O	108	21.09	20.45
4ZnO.SO ₃ .6H ₂ O	512	100.00	100.00

Ein zweiter, in gleicher Weise erhaltener Niederschlag enthielt

ZnO 71.11, SO₃ 1.03, CO₂ 13.72, H₂O 14.10 (Summa 99.96).

Bringt man für 1.03 SO₃ als 4ZnO, SO₃, 6H₂O in Abzug

ZnO 4.18, SO₃ 1.03, H₂O 1.39,

so zeigt der Rest die oben unter *c'* angeführte, wiederum der Formel 5ZnO, 2CO₂, 4H₂O entsprechende Zusammensetzung.

Ein basisch-schwefelsaures Zinkoxyd, welches 1 Mol. SO₃ auf 4ZnO enthält, ist schon von SCHINDLER, A. VOGEL und KÜHN erhalten.¹ OTTO W. SCHULTZE stellte dieselbe Verbindung dar:

a. durch Kochen von wässrigem Zinkvitriol mit Zinkoxyd, wobei sich umsomehr Zinkoxyd auflöst, je konzentrierter die Lösung ist und das basisch-schwefelsaure Salz beim Erkalten sich ausscheidet,

b. durch Eintropfen von Natronlauge in kochende Zinkvitriollösung, solange der entstehende Niederschlag sich noch löste, und durch Erkalten des Filtrats. — Er erhielt folgende Zahlen:

¹ GMELIN'S *Handbuch* 3, 22.

Lufttrocken:		O. W. SCHULTZE:	
4ZnO	324	59.13	59.43
SO ₃	80	14.59	14.23
8H ₂ O	144	26.28	26.78
	548	100.00	99.66

Das basisch-schwefelsaure Salz verlor neben Schwefelsäure nicht ganz die Hälfte (gef. 12.11 und 12.47 %), bei 100° im Luftstrom 15.4 bis 18.5 % Wasser. Nach wiederholtem Auskochen mit Wasser enthielt es

Lufttrocken:	
ZnO	65.49
SO ₃	12.69
H ₂ O (Verl.)	21.82

In der ursprünglichen Verbindung sind auf 100 ZnO 24.69 SO₃, in der durch kochendes Wasser teilweise zersetzten nur noch 19.37 und 18.53 SO₃ enthalten.

Als eine kochende 5 %ige Lösung von Zinkvitriol zur Zeit mit $\frac{1}{4}$ der äquivalenten Menge von kohlensaurem Natron gefällt wurde, entstanden vier Niederschläge, die nach dem Auswaschen und Trocknen an freier Luft nachstehende Zusammensetzung zeigten:

		O. W. SCHULTZE:			
Lufttrocken:		1.	2.	3.	4.
ZnO	63.81	65.57	68.31	69.76	
CO ₂	4.98	2.68	11.40	15.65	
SO ₃	10.65	12.62	3.85	0.15	
H ₂ O	19.12	19.23	15.12	14.10	
Na ₂ O	0.63	—	0.60	—	
	99.19	100.10	99.28	99.66	

Bringt man das Natron als schwefelsaures Salz, den Rest der Schwefelsäure als basisches Zinksalz und die Kohlensäure als Hydrokarbonat, 5ZnO.2CO₂.4H₂O, in Rechnung, so ergibt sich folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.
4ZnO.SO ₃ .6H ₂ O	63.03	80.75	19.71	0.96
5ZnO.2CO ₂ .4H ₂ O	31.97	17.21	73.27	97.46 ¹
Na ₂ SO ₄	1.43	—	1.32	—
Überschüss. ZnO	1.00	2.12	3.33	—
„ Wasser	1.76	0.02	1.63	1.61
	99.19	100.10	99.26	100.03

¹ Aus dem Zinkoxyd berechnet, es sind 0.62 % überschüssige Kohlensäure gefunden.

Der Überschufs an Zinkoxyd erklärt sich aus der bei dem anhaltenden Auswaschen erfolgten Zerlegung des basisch-schwefelsauren Zinkoxyds.

d und e. Steigert man die Menge des zur Zersetzung von 1 Mol. Zinkvitriol angewandten kohlensauren Natrons (*d*) auf 8, oder (*e*) auf 16 Moleküle, so entzieht dieser Überschufs dem Niederschlage Kohlensäure und Wasser, so dafs ein Gemenge des Hydrokarbonats mit Zinkoxyd, Hydrat und wasserfreiem Zinkoxyd erhalten wird.

Lufttrocken:	<i>d</i>	<i>e</i>
ZnO	87.90	95.73
CO ₂	5.34	1.75
H ₂ O	6.92	—
	100.16	

In *d* sind auf 1 Mol. Kohlensäure annähernd 9 Mol. Zinkoxyd und 3 Wasser vorhanden, in *e* auf 1 Mol. Kohlensäure etwa 30 ZnO und 3.5 Wasser. Falls die Kohlensäure als 5ZnO.2CO₂.4H₂O zugegen ist, hält der Niederschlag 34.3% dieses Hydrokarbonats, 12% Zinkoxydhydrat und 53.7% wasserfreies Zinkoxyd. Für *e* berechnen sich die Verhältnisse 11.24% Hydrokarbonat, 4.91 Hydrat, 83.85 Zinkoxyd.

Dafs „Wasser und erhöhte Temperatur“ aus dem Zinkhydrokarbonat einen Teil der Kohlensäure austreiben, ist übrigens schon durch H. ROSE festgestellt. Stets aus gleichen Molekülen Zinkvitriol und kohlensaurem Natron erhielt er in der Kälte, je nachdem er jedes der Salze in

3 10 100 Teile Wasser
löste, Niederschläge, die auf 100 Zinkoxyd

21.74 19.46 18.55 Kohlensäure

oder beim Fällen in der Siedhitze

17.88 15.96 17.76 Kohlensäure

hielten. Auch bei Überschufs an kohlensaurem Natron sank die Menge der Kohlensäure auf 19.79, 19.33 und 20.51 für 100 Zinkoxyd.¹

¹ Das als Mineral vorkommende Zinkhydrokarbonat, der Hydrozinkit (DANA's *System of Mineralogy* [5. Aufl. 1868], S. 711), ist sehr häufig analysiert worden. In dem anscheinend sehr reinen Material, das ich meinem verstorbenen Kollegen Herrn Prof. ULRICH verdanke, fand Dr. CABOLET:

Zinkvitriol und gesättigt-kohlensaures Kali (FR. HEEREN).

Die durch Eingießen von wässrigem Zinkvitriol in eine 5%ige Lösung von kohlensaurem Kali bei Siedhitze erhaltenen, lufttrockenen Niederschläge verloren neben Schwefelsäure nur Bruchteile eines Prozentes Wasser. Der bei anhaltendem Erhitzen auf 120° eintretende Gewichtsverlust, bis zu 2% der lufttrockenen Substanz betragend, deutete auf eine langsam verlaufende Zersetzung, nicht auf den Austritt einer bestimmten Anzahl von Molekülen Wasser. Alle erhaltenen Niederschläge waren schwefelsäurefrei, *a* ist bei Anwendung von etwas mehr als 1 Mol., *b* von 2 Mol. kohlensaurem Kali auf 1 Mol. Zinkvitriol erhalten.

	SANTANDER:			LAURION:	
ZnO	73.47	73.64	72.97	73.60	73.73
CO ₂	15.28	15.12	15.41	14.89	14.85
H ₂ O	11.49	11.38	11.62	11.66	11.58
	100.24	100.14	100.00	100.15	100.16

Diese Zahlen stehen denen der Formel $8\text{ZnO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ am nächsten, die ZnO 72.97, CO₂ 14.86, H₂O 12.17 und das Verhältnis von Zn:CO₂ wie 100:20.37 erfordert. Auch die älteren Analysen von KARSTEN, PETERSEN u. VOIT (A.), SULLIVAN, GOEBEL und ELDERHORST haben dasselbe Verhältnis ergeben, während BRAUN, SMITHSON, KOCH annähernd das von der Formel $3\text{ZnO} \cdot 1\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ geforderte Verhältnis (ZnO:CO₂ = 100:18.11) und COSSA und TERREIL zwischen beiden liegende Zahlen erhielten.

Die Erklärung für diese Verschiedenheiten kann man in der von PETERSEN u. VOIT angeblich beobachteten Thatsache suchen, daß zerschlagener Hydrozinkit zu Anfang auf 100 Zinkoxyd 20.6, nach 3 Monaten nur noch 18.5 Kohlensäure enthielt und sich „nach längerer Zeit unmerklich mehr veränderte“. Aber in unserem Falle zeigte sich, daß das untersuchte Mineral beim Verdampfen mit Salzsäure kleine Mengen Kieselsäure abschied, deren Gewicht für den Hydrozinkit von SANTANDER 0.403, für den von LAURION 0.655% betrug. Die Reinheit dieser Kieselsäure wurde durch Verflüchtigung mit Fluorammonium erwiesen. Nimmt man an, daß sie als Kieselzink, $2\text{ZnO} \cdot 1\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, zugegen war, und bringt demzufolge vom Glührückstande beim Hydrozinkit von

		SANTANDER:	LAURION:
für	$2\text{ZnO} \cdot 1\text{SiO}_2$	1.49	2.42

in Abzug, so bleiben ZnO und CO₂ im Verhältnis von 100 zu 21.09 und 20.87, statt der für $5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2$ geforderten 100:21.73. Berücksichtigt man noch, daß die Zusammensetzung des Aurichalcits (DANA's *System of Mineralogy* [5. Aufl. 1868], S. 713. — PENFIELD (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] 41, 106) durch die Formel $5[(\text{Zn} \cdot \text{Cu})\text{O}] \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt wird, so wird es wahrscheinlich, daß der Hydrozinkit sich von dem Hydrokarbonat $5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nur durch einen etwas kleineren Wassergehalt und eine gelegentliche Beimengung von Kieselzink unterscheidet.

FR. HEEREN:

Neben Schwefelsäure:			<div style="display: flex; justify-content: space-around; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;"> <i>a</i> <i>a</i> <i>b</i> <i>b</i> </div>			
5ZnO	405	71.68	73.01	73.24	73.05	72.91
2CO ₂	88	15.57	15.04	15.11	13.93	14.63
4H ₂ O	72	12.75	11.95	11.65	13.02	12.46
ZnO : CO ₂ = 100 : 21.73			21.01	20.63	19.09	20.07

Durch längeres Kochen, durch stärkere Verdünnung oder durch größeren Überschufs an kohlensaurem Kali wird leichter als bei Anwendung des kohlensauren Natrons ein Teil der Kohlensäure (und des Wassers) entzogen. Diese Verhältnisse zeigen sich am deutlichsten, wenn man die vorhandene Kohlensäure auf 100 Teile Zinkoxyd berechnet. Auf diese Menge Zinkoxyd wurden gefunden

bei etwa 1 Mol. kohlensaurem Kali	20.82 CO ₂
bei 2 Mol. kohlensaurem Kali	19.58 CO ₂
bei demselben Verhältnis und 1stünd. Kochen	18.53 CO ₂
bei Anwendung der 4fachen Wassermenge	10.20 CO ₂
bei	4 8 16 Mol. K ₂ CO ₃
	10.59 1.83 0.72 Teile CO ₂

Die bei Anwendung von 8 und 16 Mol. kohlensaurem Kali auf 1 Mol. Zinkvitriol erhaltenen Niederschläge enthielten lufttrocken 95.73 und 95.15% Zinkoxyd, somit neben wasserfreiem Oxyd nur noch untergeordnete Mengen von Hydrokarbonat und Hydrat.

Zinksalze und halbgesättigt-kohlensaures Alkali.

Man kann durch Fällen eines Zinksalzes (Zinkvitriol oder Chlorzink) mit Alkalibikarbonaten sowohl neutrales kohlensaures Zink-, wie das Hydrokarbonat 5ZnO.2CO₂.4H₂O, oder auch Zink-Alkalidoppelkarbonate erhalten. Das neutrale Zinkkarbonat kann als leichtzersetzliches amorphes Salz oder als beständiges krystallinisches auftreten.

Der beim Vermischen einer verdünnten und kalten wässrigen Lösung eines Zinksalzes mit Natrium- oder Kaliumbikarbonat unter starker Entwicklung von Kohlensäure entstehende dichte feinkörnige Niederschlag erweist sich bei mikroskopischer Betrachtung als völlig amorph und ohne Wirkung auf das polarisierte Licht, selbst bei Anwendung empfindlicher Mittel. Nach wenigen Minuten verdickt sich die Mischung zum steifen Brei, ohne daß das mikroskopische Bild sich ändert. Dieser amorphe Niederschlag ist ein wasserreiches, leicht zersetzbares neutrales Zinkkarbonat. Läßt man ihn nach dem

Absaugen der Mutterlauge in einem bedeckten Gefäße stehen, so zerfließt er, wie schon WACKENRODER beobachtete, zu einem dünnflüssigen Brei und entwickelt dabei, ebenso beim Aufbewahren unter Wasser, anhaltend Kohlensäure. Durch Auswaschen mit Wasser wird als Endprodukt das oben beschriebene Hydrokarbonat $5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Filtriert man den durch Alkalibikarbonat erzeugten Niederschlag nicht ab, sondern läßt ihn unter der Flüssigkeit bei Gegenwart von überschüssigem Kalium- oder Natriumbikarbonat stehen, so fällt er stark zusammen, wird krystallinisch und hat damit seine leichte Zersetzbarkeit verloren, läßt sich vielmehr ohne Veränderung auswaschen und trocknen. Sammelt man daher einen solchen Niederschlag, nachdem er teilweise aber noch nicht ganz krystallinisch geworden ist, so zerlegt sich der amorph gebliebene Teil unter Bildung von Hydrokarbonat; der krystallinische bleibt unverändert, die ausgewaschenen und trocken gewordenen Niederschläge können dann Zinkoxyd und Kohlensäure in jedem zwischen den Grenzwerten $5\text{ZnO} : 2\text{CO}_2$ und $\text{ZnO} : \text{CO}_2$ liegenden Verhältnis enthalten. Für solche Gemenge sind die Formeln $2\text{ZnO} \cdot 1\text{CO}_2$ oder $5\text{ZnO} \cdot 3\text{CO}_2$ und andere aufgestellt. Selbstverständlich begünstigt Konzentration die Bildung des neutralen Karbonats, Verdünnung die Entstehung des Hydrokarbonats, auch kann bei noch größerer Konzentration überschüssiges Kalium- oder Natriumbikarbonat sich mit dem Zinkkarbonat zu Doppelsalzen vereinigen.

A. In eine auf $3-4^\circ$ abgekühlte Lösung von 100 g Zinkvitriol in $3\frac{1}{2}$ l Wasser wurde die gleichfalls abgekühlte und mit Kohlensäure gesättigte Lösung von 140 g Kaliumbikarbonat, in einem zweiten Falle von 117 g Natriumbikarbonat gegossen, was dem Verhältnis von $\text{ZnSO}_4 : 4\text{KHCO}_3$ entspricht. Der dichte körnige Niederschlag wurde bei derselben Temperatur möglichst rasch abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen, gepreßt und sogleich analysiert. Für 100 Glührückstand wurden 49.32 und 47.58 Kohlensäure gefunden, erstere Menge bei Anwendung von Kalium-, letztere von Natriumbikarbonat. Berücksichtigt man, daß der Glührückstand außer Zinkoxyd kleine Mengen Schwefelsäure und Alkali enthält, und bringt die Schwefelsäure als basisches Sulfat, das Alkali als Karbonat in Rechnung, so erhöht sich das Verhältnis von $\text{ZnO} : \text{CO}_2$ auf 100 : 51. Diese Zahl steht der für ZnCO_3 berechneten (100 : 54.3) nahe genug, um mit ROSE zu der Annahme zu berechtigen, dieser amorphe leichtzersetzbare Niederschlag sei wesentlich neutrales Zinkkarbonat.

Der feuchte abgesaugte Niederschlag blieb in einem bedeckten Gefäße stehen, bis er wieder zu einem dünnen Brei zerflossen war. Dieser hielt auf 100 Zinkoxyd 29.53 Kohlensäure. Nach dem Waschen durch wiederholtes Dekantieren wurden gefunden 100 ZnO : 26.72 CO₂, nach dem Trocknen an der Luft 100 ZnO : 24.69 CO₂, endlich nach dem Kochen mit Wasser das der Formel 5ZnO.2CO₂.4H₂O entsprechende Verhältnis 100 ZnO : 22.37 CO₂ und prozentisch 71.29 ZnO, 15.95 CO₂, 12.79 H₂O. Das amorphe neutrale Zinkkarbonat ist also durch Waschen mit Wasser teilweise, durch Kochen mit Wasser völlig in das Hydrokarbonat übergegangen.

B. Die Lösung von 100 g Zinkvitriol in 300 ccm Wasser wurde mit der Lösung von 117 g Natriumbikarbonat in 1400 ccm Wasser vermischt. Auf 1 Mol. Zinkvitriol waren demnach 4 Mol. Natriumbikarbonat vorhanden. Der unter starker Kohlensäureentwicklung entstehende, anfangs sehr voluminöse Niederschlag blieb unter der Mutterlauge stehen, bis er zusammengefallen und krystallinisch geworden war, was zuweilen bereits nach 24 Stunden eintrat. Er wurde mit einer gesättigten Lösung von Natriumbikarbonat gewaschen. Die mikroskopische Betrachtung liefs in diesem Niederschlage zweierlei Krystalle erkennen, nämlich sehr kleine durchsichtige Krystalle mit einer dem Quadrat genäherten Umgrenzung und deutlicher Wirkung auf das polarisierte Licht, außerdem gröfsere, optisch unwirksame Krystalle von skelettförmig-oktaedrischer Ausbildung. Beide Formen liefsen sich ohne Schwierigkeit durch Abschlämmen voneinander trennen. Dieselben Krystalle wurden bei Anwendung von Chlorzink erhalten (50 g ZnCO₂ in 250 ccm Wasser, 250 g Na₄CO₃ in 2600 ccm).

Die optisch wirksamen kleinen Krystalle, unmittelbar nach dem Abpressen analysiert, hielten nach Abzug von 0.73% Na₂SO₄, 2.65 NaHCO₃ und 5.16 anhängendem Wasser:

O. SCHULTZE:			
ZnO	81	56.64	56.65
CO ₂	44	30.77	30.75
H ₂ O	18	12.59	12.57
ZnCO ₃ .H ₂ O	143	100.00	99.97

Ein Zinkkarbonat derselben Zusammensetzung ist von A. BELAR¹ aus Lösungen von „Zinkkarbonat in kohlensaurem Ammonium, denen

¹ *Kryst. Zeitschr.* 17, 123.

25 % Malachit zugesetzt worden war“, in meßbaren Krystallen erhalten.

Dieses neutrale Zinkkarbonat ist zuerst von SCHINDLER durch Fällen von Zinkvitriol mit Kalium- oder Natriumbikarbonat bei zehnfacher Verdünnung (*a*) als lockerer Niederschlag erhalten worden, der nach anhaltendem Trocknen ein zartes weißes Pulver bildete, viel schwerer als das Hydrokarbonat; und ferner durch langsames Verdunsten einer Lösung von Zinkoxyd in Kohlensäure (*b*). Seine Salze enthielten auf 100 Zinkoxyd 53.18 und 55.4 Kohlensäure. Bei Wiederholung dieses Versuches (*a*) erhielt BERZELIUS¹ nur das gewöhnliche Hydrokarbonat. Auch WACKENRODER, der die Niederschläge im feuchten Zustande untersuchte, kam nicht über das Verhältnis $2\text{ZnO} : 1\text{CO}_2$ hinaus. Erst ROSE erhielt wieder das neutrale Karbonat und zwar, indem er die Mischung von Zinkvitriol- mit Kaliumbikarbonatlösung 7—8 Tage stehen liefs, bis der Niederschlag dicht geworden war. Sowohl der nicht gewaschene feuchte Niederschlag, wie der mit Kaliumbikarbonatlösung und Wasser gewaschene und nahezu lufttrockene enthielten nach Abzug des anhängenden kohlensauren Kalis gleiche Moleküle Zinkoxyd und Kohlensäure (gef. 100 : 54.96 und 52.13), selbst bei 200° noch auf 100 ZnO 52.22 CO₂. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dafs dieses neutrale, einfach-gewässerte Zinkkarbonat durchsichtige, optisch aktive, würfelähnliche Krystalle bildete. Trotzdem diese Beobachtungen über die Bedingungen, unter denen sich das neutrale Karbonat bildet, keinen Zweifel lassen konnten, vermochte ROSE bei Anwendung von Natriumbikarbonat es nicht zu erhalten, auch erkannte er nicht die Ursache für die sehr wechselnde Zusammensetzung der von ihm untersuchten Niederschläge. Das Verhalten der Zinksalze gegen kohlensaure Alkalien ist somit folgendes:

1. Als erstes Produkt beim Eingiefsen von gesättigten oder halbgesättigt-kohlensauren Alkalien in kalte Zinkvitriollösung entsteht stets amorphes neutrales Zinkkarbonat.

2. Dieses verwandelt sich je nach den begleitenden Umständen entweder ohne Verlust von Kohlensäure in beständiges krystallisiertes Zinkkarbonat, $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oder unter Freiwerden von Kohlensäure in das Hydrokarbonat $5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

3. Die von BOUSSINGAULT, WACKENRODER, H. ROSE u. A. beschriebenen Zinkhydrokarbonate, $2\text{ZnO} \cdot 1\text{CO}_2$, überhaupt alle zwischen

¹ Jahresber. 12, 150.

den Verbindungen $\text{ZnO} \cdot \text{CO}_2$ und $5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2$ liegenden Hydrokarbonate sind Gemenge, dadurch entstanden, daß ein wechselnder Teil des amorphen Karbonats ZnCO_3 in Krystalle, ein anderer in das Hydrokarbonat überging.

4. Gießt man umgekehrt die Zinklösung in eine Auflösung von gesättigt-kohlensaurem Alkali, so ist nicht die Bildung des neutralen Karbonats, sondern nur die des Hydrokarbonats nachweisbar, wohl deshalb, weil das mindestens zu Anfang im Überschufs vorhandene kohlensaure Alkali kohlensäureentziehend wirkt.

5. Eine solche Entziehung von Kohlensäure erleidet auch noch das Hydrokarbonat, wenn es mit überschüssigem gesättigt-kohlensaurem Alkali gekocht wird, und zwar entsteht dabei als Endprodukt wasserfreies Zinkoxyd.

Kohlensaures Natronzinkoxyd.

Die oben erwähnten gröberen tesseralen Krystalle zeigen eine der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{ZnO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entsprechende Zusammensetzung.

			1.	2.	3.	4.	5.	6.
Na_2CO_3	106.1	19.83	18.73	18.55	18.73	18.96	19.32	18.82
3ZnO	243	45.41	45.36	45.00	44.49	44.93	45.51	45.83
3CO_2	132	24.67						
$3\text{H}_2\text{O}$	54	10.09						
	535.1	100.00						
4CO_2	176	32.89	32.81		31.99			
Verhältnis von $\text{ZnO} : \text{Na}_2\text{CO}_3$ berechnet:								
			10 : 3	3 : 1	8 : 3			
			100 : 39.3	43.66	53.75			
Gefunden:								
	1.	2.	3.	4.	5.	6.		
	41.5	41.22	42.1	42.2	42.4	41.1		

1 bis 4 mit Hilfe von Chlorzink, 5 und 6 mit Zinkvitriol dargestellt. 3 enthielt 0.18 % NaCl , 5 enthielt 0.43, 6 0.22 Na_2SO_4 . Das Salz verliert neben Schwefelsäure nicht erheblich an Gewicht.

Offenbar liegt hier das zuerst von WÖHLER¹ beobachtete, dann von H. ST.-CL. DEVILLE² untersuchte Doppelsalz vor, für das DEVILLE die Formel $3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 8\text{ZnCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ giebt, die aber 21.27 %

¹ Pogg. Ann. 28, 616.

² Ann. Chim. Phys. [3] 33, 100. GMELIN'S Handbuch (6. Aufl.) 3, 47.

Na_2CO_3 und auf 100 ZnO 74.69 CO_2 erfordern würde (gefunden 100 ZnO: 72.33 und 71.99; berechnet für $3\text{ZnO} \cdot 4\text{CO}_2$: 72.42).

Ein Hydrokarbonat des Kadmiums haben wir nicht darzustellen vermocht. Die Mengen von Kadmiumkarbonat, die wässrige Kohlensäure selbst unter einem Druck von mehreren Atmosphären zu lösen vermag, sind so klein, daß es nicht gelang, die zu den Analysen erforderliche Menge zu gewinnen. Ist das Kadmiumkarbonat zinkhaltig, so löst sich zu Anfang fast ausschließlich Zink als Bikarbonat. Die Niederschläge, welche durch Eintropfen von schwefelsaurem Kadmiumoxyd in wässriges kohlensaures Natron erhalten wurden, zeigten nachstehende Zusammensetzung (Analysen von BORGHHAUS).

	1.	2.	3.
CdO	73.34	73.26	73.98
CO_2	23.51	23.88	25.28
SO_3	0.60	0.95	—
H_2O	2.91	2.73	1.27
	100.36	100.82	100.53
CdO : CO_2 = 100 :	32.01	32.60	34.71
Rechnung für CdO : CO_2 = 34.35.			

1 war aus äquiv. Mengen bei Siedhitze erhalten, 2 nach der Fällung eine Stunde gekocht, 3 aus 1 Mol. schwefelsaurem Cadmiumoxyd und 8 Mol. kohlensaurem Natron erhalten und nach der Fällung eine Stunde gekocht. Der Niederschlag 2, im Wasserbade unter Überleiten von Wasserstoff getrocknet, verlor in 24 Stunden 2.94 % Wasser und Kohlensäure. Bringt man die in 1 und 2 gefundene Schwefelsäure als $2\text{CdO} \cdot \text{SO}_3$ (basisches Salz von KÜHN¹), außerdem das Wasser in Abzug und berechnet den Rest auf 100°, so erhält man:

CdO	128	74.42	75.24	74.89	74.53
CO_2	44	25.58	24.76	25.11	25.47
CdO. CO_2	172				

Ein durch Eingießen von salpetersaurem Cadmiumoxyd in viel überschüssiges kohlensaures Ammoniak in der Kälte erzeugter Niederschlag zeigte den bereits von LEFORT² gefundenen Wassergehalt.

¹ GMELIN'S *Handbuch* 3, 68.

² GMELIN'S *Handbuch* 3, 65.

Dr. CAROLET:			
CdO	128	70.72	71.02
CO ₂	44	24.31	24.09
$\frac{1}{2}$ H ₂ O	9	4.97	4.97
<hr/>			
Cd.CO ₃ . $\frac{1}{2}$ H ₂ O	181	100.00	100.08

Das Cadmium bildet also unter diesen Umständen weder ein Hydrokarbonat, noch giebt es an kohlensaures Natron Kohlensäure ab.

Hannover, Juni 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juni 1896.

Über neue Kobalt- und Nickelsalze.

Von

NAGENDRA CH NÂG.¹

(Vorläufige Mitteilung.)

Bei Gelegenheit der Untersuchung verschiedener Proben von Brom im letzten März bemerkte ich eine eigentümliche grüne Färbung einer Kobaltsalzlösung. Bei einem Versuch wurde Brom mit Kaliumbikarbonat der Lösung von Kobaltchlorid hinzugefügt in der Erwartung, daß sich das Hypobromid bilden würde. Indessen entstand eine grüne Lösung wie bei einem Nickelsalz. Diese grüne Lösung eines Kobaltsalzes war eine so auffallende Thatsache, daß ich dieselbe den Herren Prof. PEDLER und RÂY zeigte, und auch ihnen war keine derartig gefärbte Kobaltverbindung bekannt. Sie rieten mir daher, Versuche zur Isolierung derselben vorzunehmen.

Um diese Verbindung frei von Chlorkalium zu erhalten, fällt man Kobaltkarbonat mit Kaliumbikarbonat im Überschufs und fügt Brom hinzu. Es erfolgt eine kräftige Entwicklung von Kohlensäure, während das Kobaltkarbonat sich langsam mit grüner Farbe löst. Daß diese neue Verbindung keine Bromverbindung ist, ergibt sich daraus, daß dieselbe beim Schütteln der konzentrierten Lösung mit Alkohol und Äther mit dem Überschufs des Bikarbonats ausfällt. Die abfiltrierte Lösung enthält alles Brom als Bromid und kann durch Abgießen von der neuen Verbindung getrennt werden. Jedoch ist diese nach dem Ausfällen sehr leicht zersetzlich, selbst in wässriger Lösung, was wohl der Gegenwart von Alkohol zuzuschreiben ist. Abpressen des Salzes mit Filtrierpapier half auch nicht viel und alle Versuche, den Körper zu isolieren, schlugen fehl.

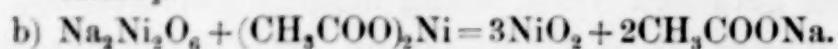
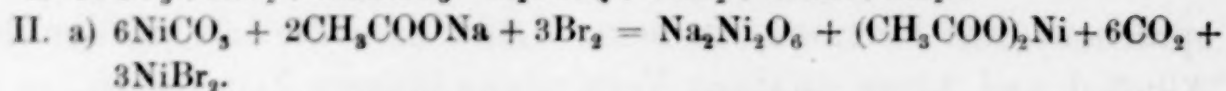
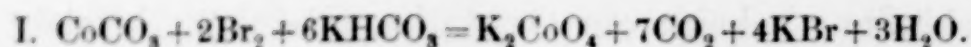
¹ Deutsch von EDMUND THIELE.

Die Verbindung scheint ein Oxydationsprodukt, vielleicht entsprechend den Ferraten, zu sein. Läßt man die Lösung der durch Alkohol und Ather gefällten Verbindung längere Zeit stehen, so wird sie reduziert und zeigt dann Dichroismus, was wahrscheinlich der Gegenwart eines violett gefärbten Niederschlages zuzuschreiben ist. Setzt man der grünen Lösung gelbes Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff zu, so bildet sich zuerst eine dunkelbraune Lösung, die vermutlich ein niedrigeres Oxydationsprodukt enthält, dann wird sie weiter reduziert und es entsteht ein Niederschlag. Ammoniak allein reduziert ebenfalls, unter Veränderung der grünen Farbe, indem wahrscheinlich Kobaltammonium-Verbindungen entstehen.

Versuche, die entsprechende Nickelverbindung darzustellen, misslingen. Es steht dies im Einklang mit MENDELEJEFF's Theorie, nach welcher Nickel elektropositiver als Kobalt ist.

Wenn man, anstatt das Kobaltkarbonat mit Kaliumbikarbonat und Brom zu behandeln, Natriumacetat mit Brom hinzufügt, so entsteht eine dunkelbraune Lösung. Derselbe Versuch giebt mit Nickelsalzen eine dem Kaliumbichromat ähnlich gefärbte Lösung. Beim Kochen der Nickelsalzlösung fällt ein Teil des Nickels als violetter Niederschlag aus und es bleibt eine neutrale Lösung von apfelgrüner Farbe zurück. Die Kobaltsalze geben in diesem Falle keinen Niederschlag. Es scheinen dies, wie oben erwähnt, niedrigere Oxydationsprodukte zu sein, denn wenn wir zu der braunen Kobaltsalzlösung, welche Brom im Überschufs enthält, Kaliumbikarbonat hinzufügen, entsteht wiederum die grüne Lösung. Dafs beim Nickel nur die niedrigeren Oxydationsprodukte entstehen und dafs selbst diese beim Kochen zersetzt werden, läßt sich durch die mehr basische Natur des Nickels erklären. Die Bildung der Salze kann vielleicht durch folgende Formel erklärt werden:¹

¹ Die oben beschriebenen Reaktionen wurden in der letzten Woche des März 1896 von Herrn NÄG beobachtet und ich riet ihm, die Untersuchung fortzusetzen und wenn möglich, die neue Verbindung zu isolieren. Die grüne Färbung der Lösung scheint auf der Bildung eines Salzes der Kobalt- oder Überkobaltsäure zu beruhen. Die Stellung des Kobalts im periodischen System läßt eine derartige Annahme zu. Verschiedene Forscher scheinen auch schon Kaliumsalze der Kobaltsäure in Händen gehabt zu haben. (SCHWARZENBERG, *Ann. Chem. Pharm.* 117, 211; PEBAL, ebenda 117, 262; MAYER, ebenda 117, 226.) Ich habe Herrn NÄG geraten, seine Beobachtungen schon jetzt bekannt zu geben, infolge einer Notiz, welche von DURRAUT auf der Zusammenkunft



der chemischen Gesellschaft am 23. April („Über eine Verbindung des Kobalts“, *Proc. Chem. Soc.*, 23. April 1896) veröffentlicht wurde.

Herr NÅG kann also jedenfalls als unabhängiger Entdecker der oben beschriebenen Reaktionen betrachtet werden.

P. C. RÅY D. Sc. (Edin) Professor of Chemistry,
Presidency college Calcutta.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1896.

Über die Durchsichtigkeit der Lösungen farbloser Salze.

Von

W. SPRING.¹

Anschließend an die Untersuchungen, die ich kürzlich über die Farbe der Alkohole² anstellte, möchte ich heute über Beobachtungen ähnlicher Art berichten, welche die Lösungen der ungefärbten Salze zum Gegenstand haben.

In dem Apparat, der mir die Farbe der Alkohole festzustellen erlaubte, d. h. in dem 26 m langen Rohre, untersuchte ich Lösungen einiger ungefärbter Salze in wechselnder Konzentration und in denkbar größter Reinheit. Diese Untersuchung hatte mehrere Gründe.

Man kann sich vor allem fragen, ob die farblosen, oder dafür geltenden Salze einen merklichen Einfluss auf die so zarte Farbe des Wassers ausüben; war dies der Fall, so konnte man hoffen, Aufschlüsse zu erhalten über die Ursache der Nuanceunterschiede, welche häufig in Meerwasser von großem Salzgehalt und selbst in den Meeresströmungen beobachtet wurden, welche letzteren ja ihre Zusammensetzung mit der Temperatur ändern.

Wenn man sich andererseits zu den modernen physikalisch-chemischen Theorien bekennt, so kann man die Lösung eines Salzes in Wasser mit einer Vergasung im Lösungsmittel vergleichen, so dass ein Lichtstrahl ebenso verändert würde, wie im Dampf des Salzes, wofern der Dampf bei gewöhnlicher Temperatur einen merklichen Einfluss ausübt.

Endlich könnte, nach einer noch neueren Theorie,³ die Änderung der Farbe, welche bei den Lösungen gewisser chromogener Salze, z. B. des Kupferchlorids, durch Verdünnung hervorgerufen wird, durch die vom Wasser bewirkte Ionisation bedingt sein. Die blaue Farbe dieses Chlorids würde diejenige des Kupfer-Kations

¹ Ins Deutsche übertragen von O. UNGER.

² Diese Zeitschr. 12, 253.

³ Vergl. W. NERNST, *Theoretische Chemie*, S. 321.

sein, während das Chlor-Anion keinen Einfluß ausüben würde. Kurz, die Kationen der Metallsalze könnten eine eigene Farbe haben, welche vollständig verschieden ist von der Farbe des durch gegenseitige elektrische Entladung seiner Ionen zurückgebildeten Salzes.

Nach dem vorstehenden war es also nicht unbegründet, sich zu versichern, ob die im neutralen elektrischen Zustand ungefärbten Salze in verdünnter, ionisierter Lösung optische Erscheinungen zeigen oder nicht, wenn man sie in genügender Schichtendicke betrachtet.

Dieser Gedankengang veranlafte die hier wiedergegebenen Untersuchungen. Die Resultate werde ich jetzt allgemein formulieren, um das Verständnis der Versuche zu erleichtern, deren Beschreibung diese Mitteilung beschließen werden, zumal die praktischen Schwierigkeiten, die es zu überwinden galt, auf die nur Spezialinteresse besitzenden technischen Details einzugehen nötigen.

Keine der untersuchten Salzlösungen wies die geringste Spur von Färbung auf, selbst nicht in 26 m Schichtendicke, gleichviel bei welcher Konzentration. Die Salze des Lithiums, Natriums, Kaliums, Magnesiums, Calciums, Strontiums und Baryums sind also gänzlich farblos. Die blaue Farbe des Wassers änderte sich nicht in der Nuance durch die Auflösung der Salze. Man kann daraus auch schließen, daß die Kationen dieser Elemente in keiner Weise gefärbt sind und daß die Kationen der Alkalimetalle und der Erdalkalien, welche das Meerwasser enthält, bei der Färbung dieses Wassers nicht die Rolle von färbenden Substanzen spielen. Die Vertiefung der blauen Nuance muß also ohne Zweifel in einem neuen, noch unbekannten Faktor gesucht werden.

Wenn indes das Resultat in betreff der Färbung der Lösungen negativ ausgefallen ist, so ist es positiv in Bezug auf ihre Durchsichtigkeit.

Bei jeder der Lösungen beobachtet man, daß die Durchsichtigkeit nicht nur von der Natur des aufgelösten Salzes, sondern auch vom Gehalt der Lösung abhängt, sie nimmt zu, wenn die Konzentration abnimmt, aber nicht proportional dieser Abnahme; wenn z. B. eine Lösung von Chlorkalium mit einem Gehalt von 166 ‰, ungefähr zweimal soviel Licht (genau: 2.14 oder 1:0.4654, siehe unten) absorbiert als eine gleich dicke Schicht von reinem Wasser, so absorbiert eine Lösung des nämlichen Salzes mit 1 ‰ Ge-

halt noch 1.295 mal soviel Licht, als das reine Wasser. Hätte die Absorption ebenso schnell abgenommen, als die Konzentration, so hätte sie von 2.14 auf 1.0032 fallen müssen, wie man leicht ausrechnen kann. Es ist also klar, daß die Absorption einer Salzlösung nicht die Summe der Absorption des Lösungsmittels und der Absorption des gelösten Salzes darstellt: kurz, es liegt keine additive Eigenschaft vor. Die Verdünnung ruft einen Faktor hervor, der der Verminderung der Absorptionskraft entgegenwirkt, welche die natürliche Folge der Abnahme des Salzgehaltes wäre, falls der letztere bei der optischen Erscheinung eine Rolle spielte. Es ist ohne Zweifel schwierig, den wahren Grund dieser Durchsichtigkeitsänderungen zu entdecken; wenn man aber gewisse Thatsachen in Vergleich zieht, die in ihrer allgemeinen Erscheinung eine auffallende Ähnlichkeit mit jenen aufweisen, so erscheint es möglich, die Lösung des Problems vorauszusehen.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte hängt auch von der Konzentration ab; sie nimmt ebenfalls weniger schnell als diese ab. Man hat daraus geschlossen, daß die molekulare Leitfähigkeit eines Elektrolyten mit der Verdünnung zunimmt, bis ein gewisses Maximum erreicht ist, jenseits von welchem eine größere Verdünnung keine Veränderung mehr hervorbringt.

Die moderne elektrochemische Theorie giebt von dieser Besonderheit Rechenschaft, indem sie die Annahme macht, daß die Elektrizität in einen Elektrolyten ausschließlich durch die freien Ionen des gelösten Salzes transportiert wird. Ein Salz, das in Lösung vollständig unverändert, d. h. nicht in seine Ionen zerfallen wäre, könnte die Elektrizität nicht leiten; wenn es im Gegenteil vollständig jonisiert wäre, würde es dem Durchgang der Elektrizität den geringsten Widerstand leisten.

Indem sich die elektrochemische Theorie noch auf verschiedene Thatsachen, besonders die Änderung der osmotischen Drucke von Salzlösungen gemäß ihrem Verdünnungsgrad stützt, findet sie die Ursache der Ionisation im Lösungsmittel, dem Wasser.

In konzentrierter Lösung sind die Salze wenig ionisiert, aber in dem Maße, als die Verdünnung wächst, schreitet die Ionisation fort, so daß sie bei den beschriebenen Salzen in einer genügenden Verdünnung vollständig sein kann. Dann tritt das Maximum der molekularen elektrischen Leitfähigkeit ein.

Kurz zusammengefaßt: eine konzentrierte Lösung enthält relativ wenig Ionen, aber ihre Zahl wächst mit der Verdünnung. Man

sieht, der Parallelismus ist vollständig zwischen den von mir beobachteten und den von der Elektrochemie behandelten Thatsachen. Ist es nun gestattet, der einen wie der anderen dieselbe Ursache zuzuschreiben, so kann man sagen, daß die Absorption des Lichtes in einer Salzlösung abhängt zugleich von der Absorption des Lösungsmittels, von der dem Salze eigenen Absorption und endlich hauptsächlich von der Gegenwart freier Ionen. Die Absorption des Lichtes würde also notwendigerweise nicht in einfacher Beziehung stehen zu der absoluten Menge des in einem gegebenen Gewicht Wasser gelösten Salzes, aber isotonische Lösungen dürften weniger in ihrer Durchsichtigkeit verschieden sein: das habe ich thatsächlich beobachtet.

Ich möchte noch die Aufmerksamkeit auf eine allgemeine Thatsache lenken. Man weiß, daß die elektrischen Leiter erster Klasse, die Metalle und einige andere Körper dem Durchgang des Lichtes sämtlich einen sehr großen Widerstand entgegensetzen: sie sind meist auch in sehr dünner Schicht undurchsichtig. Die Leiter zweiter Klasse, die Elektrolyte, galten für durchsichtig; nach den gegenwärtigen Beobachtungen wären sie es um so weniger, je größer ihre Leitfähigkeit wäre. Sie würden sich in dieser Hinsicht den Leitern erster Klasse nähern. Da die Leitfähigkeit der Metalle ca. 10—100 Millionen Mal größer ist, als die der Elektrolyte, kann man annehmen, daß die Durchsichtigkeit einer Lösung die der Metalle im gleichen Verhältnis übersteigen muß. Man kann dieser Annahme eine greifbare Form geben, wenn man berechnet, daß ein Metall wahrscheinlich ebenso durchsichtig wäre, als eine Schicht von 26 m Salzlösung, wenn seine Dicke auf 26 Zehntausendstel oder 26 Hunderttausendstel von 1 mm sänke. Nun ist aber, besonders von QUINCKE (1866),¹ dann durch die Untersuchungen von VAN AUBEL (1885)² festgestellt worden, daß die Metalle in solchen äußerst dünnen Blättchen thatsächlich Licht durchlassen.

Es erhebt sich jetzt eine neue Frage: ob die Ionisation eines Elektrolyten nicht in einem gewissen Maße durch das Licht begünstigt wird. Dieser Punkt ist noch zu prüfen. Im Falle das Ergebnis des Experimentes positiv wäre, würde die Leitfähigkeit der Elektrolyte an die einer gewissen Modifikation des Selens erinnern, für welche man gezeigt hat, daß der elektrische Widerstand sich

¹ *Ann. Phys.* [5] 9, 44, 177.

² *Bull. Acad. Belge* [3] 12, 408.

im Licht vermindert; diese Erscheinung ist jedoch auch in Zweifel gezogen und eher der durch die Absorption des Lichtes hervorgerufenen Temperaturerhöhung zugeschrieben worden.

Man kann sich schliesslich fragen, ob die Ionen der ungefärbten Salze nicht in Wirklichkeit mit einem gewissen Grade von Undurchsichtigkeit behaftet sind, ähnlich wie NERNST annimmt, daß die Ionen der Färbung gebenden Metalle gefärbt sind. Wäre dem so, dann würde das Licht, das in eine große Menge Salzlösung, z. B. in das Meerwasser eindringe, nicht in ein optisch leeres Mittel fallen; es könnte nicht nur eine Absorption erleiden, welche eine Umwandlung seiner Energie im Gefolge hätte, sondern auch eine mehr oder weniger starke Reflexion, deren Ergebnis zum Teil die Erleuchtung des Wassers wäre. Diese neue Ursache würde sich denen anreihen, welche man als Ursprung der optischen Verschiedenheit gewisser Meeresströmungen und allgemeiner als Ursprung der verschiedenen Beleuchtungen des Meer- und des Süßwassers schon kennt.

Beschreibung der Versuche.

A. Die bei den Beobachtungen angewandten Salze.

Die anzuwendenden Salze mußten beständig sein und sich leicht vollkommen reinigen lassen, auch in großen Mengen. Die Wahl fiel auf LiCl, NaCl, KCl, KBr, NaNO₃, KNO₃, auf MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂ und BaCl₂; sie schließt, wie man sieht, den größten Teil der Salze des Meeres ein.

Es wurden 5—8 kgr reiner Handelsprodukte in Arbeit genommen. Jedes Salz wurde in 10—20 l Wasser gelöst, dann erhielt es einen Zusatz von ungefähr 10 gr vom Sulfid des in dem betr. Salz enthaltenen Metalles und wurde nun zwei Tage bei einer Temperatur nahe dem Siedepunkt gehalten. War die Ausfällung der unlöslichen Sulfide beendet, so wurde die kaltgewordene Flüssigkeit filtriert und dieselbe Säure, die das Salz enthielt, zugegeben, um das überschüssige Sulfid zu zerstören. Die Flüssigkeit wurde nun der Wärme ausgesetzt bis zum vollständigen Zusammenballen des Schwefels, dann filtriert. Eine Versuchsprobe wurde hierauf oxydiert, mit einer genügenden Menge Rhodankali gemengt und in einem Glasrohr von 5 m Länge untersucht. Bemerkte man noch eine rötlichbraune Färbung, so wurde die Behandlung mit Sulfid wiederholt. Bei den Salzen des Magnesiums und Kalciums mußte man diese Operationen

2—5 mal wiederholen, bis man ein Produkt erhielt, das absolut frei war von Eisenverbindungen. Nach der Entfernung des Eisens schritt man zur Krystallisation der Salze, um die Reinigung zu vollenden.

Die reinen Produkte gaben trotzdem keine klare Lösung. Selbst bei langem Stehen verschwand die leichte Trübung nicht, welche die Flüssigkeit in langer Schicht undurchsichtig machte. Filtration durch Papier erwies sich ungenügend; man weiß übrigens, daß selbst reines Wasser einen Teil seiner Durchsichtigkeit verliert, wenn es durch ein Papierfilter läuft. Da die Dinge so lagen, wäre die Arbeit aufgegeben worden, wenn ich nicht in der Tierkohle eine Substanz von vollständiger Wirkung gefunden hätte.

Jede Lösung wurde also mit ungefähr $\frac{1}{2}$ kgr frisch geglühter und mit Salzsäure gewaschener Tierkohle digeriert, dann durch eine 10 cm hohe Kolonne von Tierkohle filtriert. Unter diesen Bedingungen erhält man eine vollkommen klare Lösung. Ich überzeugte mich hiervon, indem ich die Durchsichtigkeit des derart filtrierten reinen Wassers mit der des destillierten Wassers verglich: bei einer Schichtendicke von 26 m bemerkt man keinen Unterschied in der Durchsichtigkeit der beiden Flüssigkeiten.

Jedes der zehn Salze wurde zuerst in einer Konzentration untersucht, die der Sättigung nahe war; jene schwankte daher in weiten Grenzen zwischen den einzelnen Salzen. Sodann bereitete ich mehr und mehr verdünnte Lösungen, die unter sich äquimolekular waren; für das Salz mit dem kleinsten Molekulargewicht, das Chlorlithium, hatte man den Gehalt:

5.17‰, 2.86‰, 0.71‰ und 0.10‰;

für das Chlorbaryum waren die bezw. Zahlen:

25.3‰, 14.0‰, 3.5‰ und 0.50‰.

B. Methode der Messung der durch die verschiedenen Lösungen bewirkten Lichtabsorption.

Die Absorption des Lichtes wurde im Vergleich mit der Absorption einer gleich langen Schicht reinen Wassers bestimmt. Ich machte also von den beiden Glasröhren von 26 m Länge Gebrauch, deren Einrichtung in einer früheren Arbeit beschrieben wurde.¹ Die eine dieser Röhren wurde mit reinem Wasser, die andere nacheinander mit den verschiedenen Lösungen gefüllt. Infolge der

¹ *Bull. Acad. Belge* [3] 31, 95.

äußerst geringen Intensität des Lichtes beim Austritt aus den Röhren war die Vornahme photometrischer Messungen, indem man, wie bei dem Spektrophotometer von KÖNIG, die Polarisitation des Lichtes und seine allmähliche Auslöschung durch ein rotierendes NICOL'sches Prisma benutzt hätte, ganz ausgeschlossen. Ich mußte also zu der Methode der absorbierenden Glasplatten zurückgreifen, die ich in meiner Arbeit „Über die Farbe der Alkohole“¹ beschrieben habe.

Die Intensität J des Lichtes, das durch ein Paket Glasplatten durchgeht, ist gegeben durch die Gleichung:

$$J = A e^{-na},$$

worin A die Intensität der Lichtquelle, a die durch eine Platte erzeugte Absorption und n die Zahl der Platten ist.

Bezeichnen wir mit J_1 die Intensität des Lichtes nach seinem Durchgang durch die Röhre mit reinem Wasser, so können wir noch schreiben:

$$J_1 = A e^{-n_1 a};$$

und wenn J_2 die Intensität des Lichtes aus der nämlichen Quelle nach seinem Durchgang durch eine Salzlösung bedeutet:

$$J_2 = A e^{-n_2 a}.$$

Hieraus folgt:

$$J_2 = J_1 e^{a(n_1 - n_2)};$$

das heißt: um die relative Absorption der Salzlösung in Bezug auf die des Wassers zu bestimmen, braucht man nur durch Beobachtung die Differenz $n_1 - n_2$ zu ermitteln, oder — was auf dasselbe hinauskommt — zu bestimmen, wie viele Absorptionsplatten man zwischen das Rohr mit Wasser und das Auge bringen muß, um bei beiden Röhren die gleiche Lichtempfindung hervorzurufen. Man hat dann die nötigen Elemente zur Auflösung der Gleichung, denn a , eine Konstante, wird mittels eines Photometers bestimmt.

Wenn das Auge unendlich kleine Unterschiede in der Lichtintensität feststellen könnte, wäre die Methode augenscheinlich um so genauer, je kleiner a wäre. Thatsächlich beurteilt das Auge aber kleine Intensitätsunterschiede nur schlecht; man arbeitet also unter den besten und bequemsten Bedingungen, wenn man Platten wählt, für die a nicht zu klein ist. Das von mir gewählte Glas löscht, wie ich angeben möchte, das durch eine gelblichweiße Wand

¹ Diese Zeitschr. 12, 253.

zurückgeworfene Sonnenlicht in einer Dicke von 84—86 mm vollständig aus, was 40—41 Platten entspricht.

Photometrische Messungen ergaben für a den Wert 0.255.

Obwohl die Formel

$$J_2 = J_1 e^{a(n_1 - n_2)}$$

unabhängig von A ist, so erhält man doch genügende Resultate nur dann, wenn man bei ganz oder fast gleich bleibender Intensität der Lichtquelle arbeitet. Eine und dieselbe Salzlösung liefert verschiedene Resultate, wenn die Lichtquelle schwach oder stark ist. Es hat den Anschein, als ob das Licht die Salzlösung undurchsichtiger machte. Die sichere Feststellung dieser eigentümlichen Thatsache — deren Bedeutung einem nicht entgehen kann, da sie ja beweisen würde, daß das Licht die Ionisation der Salzlösungen fördert — kann nur mit Hilfe sehr exakter Apparate geführt werden, indem man eine vollständig sichere Methode benutzt und eine Kontrolle ausübt auf Grund der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, die ein Elektrolyt aufweisen kann, wenn man ihn in großer Schichtendicke untersucht. Ich beabsichtige auf diesen Punkt später zurückzukommen. Da ich zur Zeit nur im Auge hatte, mehr qualitative als quantitative Aufschlüsse über die Undurchsichtigkeit der Lösungen zu sammeln, so konnte ich mich damit begnügen, wie oben angegeben, zu verfahren, indem ich meine Beobachtungen immer auf die Zeit beschränkte, wo die Morgensonne die mir als Reflex dienende Mauer erhellte. Die Temperatur der beiden Röhren muß in ihrer ganzen Länge vollkommen gleich sein, wenn keine Verdunkelung auftreten soll, worauf die Aufmerksamkeit zu lenken ich schon Gelegenheit hatte.¹

Auch ist es nötig, daß die Röhren in einem Raum aufgestellt sind, der keine seitliche Beleuchtung erhält, und die Beobachtungen sollen nur morgens gemacht werden, wenn die Nacht die Ungleichheiten in der Temperatur ausgeglichen hat.

C. Spektralanalyse der Salzlösungen.

Zur Vornahme der Spektralanalyse der Lösungen stellte ich ein DUBOSCQ'sches Spektroskop vor dem Rohr von 26 m auf und nahm eine durch eine elektromotorische Kraft von 75 Volt gespeiste Bogenlampe zu Hilfe.

¹ *Bull. Acad. Belge* [3] 31, 95—110.

Keine der Salzlösungen gab ein anderes Spektrum als das reine Wasser; auch die schmale Absorptionsbande D, $\frac{1}{4}$ C, die zuerst von J. L. SORET¹ festgestellt wurde, ist nicht im mindesten verändert durch die Auflösung der Salze. Diese Resultate beweisen sehr gut, daß die Salze ungefärbt sind; es wurde auch von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

D. Zahlenmäßige Resultate betr. die relative Durchsichtigkeit der Salzlösungen.

Die Resultate sind nach der Zusammengehörigkeit der Salze gruppiert. Die Durchsichtigkeit des Wassers wurde als Einheit gesetzt, daher sind die sich auf die Salze beziehenden Zahlen sämtlich Brüche. Ich erinnere daran, daß die Bestimmung der Durchsichtigkeit der Salze durch Einschieben von Absorptionsplatten zwischen das Auge und das Rohr mit Wasser bis zur Gleichheit der Lichtempfindung bei beiden Röhren vorgenommen wurde. Die Werte J_2 (Intensität des durch die Lösungen gegangenen Lichtes) ändern sich also in großen Sprüngen, der Hinzufügung jeder einzelnen Platte entsprechend.

Nachfolgende Tabelle zeigt die den nach $J_2 = J e^{n+0.255}$ berechneten Zahlen entsprechenden Plattenzahlen:

0.772	entspricht 1 Platte	0.279	entspricht 5 Platten
0.600	„ 2 Platten	0.216	„ 6 „
0.465	„ 3 „	0.167	„ 7 „
0.360	„ 4 „		

In jeder der folgenden Tabellen ist die erste Zeile für die konz. Lösungen bestimmt, die in keiner einfachen molekularen Beziehung stehen; die folgenden Zeilen geben äquimolekulare Konzentrationen wieder.

I.

LiCl		NaCl		KCl		KBr	
Gehalt in %	J_2	Gehalt in %	J_2	Gehalt in %	J_2	Gehalt in %	J_2
16.16	0.465	24.50	0.168	22.23	0.216	23.00	0.168
5.17	0.360	7.11	0.279	9.61	0.279	14.47	0.216
2.86	0.360	3.93	0.360	5.01	0.360	8.00	0.465
0.71	0.600	0.98	0.465	1.25	0.600	2.00	0.600
0.10	0.772	0.14	0.600	0.18	0.600	0.28	0.600

¹ Arch. sc. phys. nat. [3] 11, 276.

II.

NaNO ₃		KNO ₃	
Gehalt in ‰	J ₂	Gehalt in ‰	J ₂
37.73	0.465	20.00	0.360
10.34	0.279	12.28	0.279
5.72	0.360	6.80	0.465
1.43	0.465	1.70	0.465
0.20	0.600	0.24	0.600

III.

MgCl ₂		CaCl ₂		SrCl ₂		BaCl ₂	
Gehalt in ‰	J ₂	Gehalt in ‰	J ₂	Gehalt in ‰	J ₂	Gehalt in ‰	J ₂
22.04	0.360	26.60	0.279	—	—	—	—
11.60	0.360	13.50	0.279	19.27	0.360	25.30	0.465
6.42	0.465	7.47	0.360	10.66	0.360	14.00	0.465
1.60	0.465	1.88	0.465	2.66	0.465	3.50	0.772
0.23	0.600	0.26	0.600	0.38	0.465	0.50	0.772

Die für MgCl₂ und für CaCl₂ gefundenen Zahlen beweisen, daß das Krystallwasser keinen merklichen Einfluß auf die Absorption des Lichtes ausübt. Die allgemeinen Schlüsse, welche aus diesen drei Tabellen gezogen werden können, sind bereits auf der ersten Seite dieser Abhandlung ausgesprochen.

Lüttich, Institut de chimie générale, Juni 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1896.

Über die Löslichkeit von Blei und Wismut in Zink. Nachweis einer kritischen Temperatur.

Von

W. SPRING und L. ROMANOFF.¹

Mit 1 Figur im Text.

Die zahlreichen Arbeiten, welche bis jetzt über die Legierungen ausgeführt wurden, kommen alle darauf hinaus, diese Körper eher als gegenseitige Lösungen von Metallen während der durch Schmelzung bewirkten Verflüssigung zu betrachten, wie als chemische Verbindungen in unbestimmten Verhältnissen.

Das Herabsinken des Schmelzpunktes der legierten Metalle und gewisse in Bezug auf andere Eigenschaften beobachtete Änderungen, hätten dann die nämliche Ursache, wie die Erniedrigung des Gefrierpunktes beim Wasser infolge der Auflösung einer gewissen Menge Salz. F. GUTHRIE² hat diese Annahme schon vor mehreren Jahren besprochen. Er schlug vor, eine eigene Klasse aus denjenigen Körpern zu bilden, deren Bestandteile einen höheren Schmelzpunkt haben, und diese Körper eutektische zu nennen: die Legierungen bildeten alsdann eine Gruppe mit den Kryohydraten und einer Anzahl anderer Körper.

Nun hat aber das Studium der Löslichkeit der Flüssigkeiten zwischen unendlich mischbaren und nur teilweise mischbaren Flüssigkeiten unterscheiden gelehrt. Die ersteren, z. B. Wasser und Alkohol, lösen sich in jedem Verhältnis, ohne daß durch Stehenlassen je eine Trennung der Substanzen nach ihrer Dichte erreicht wird. Die letzteren lösen sich nur in begrenzten Verhältnissen, die sich mit der Temperatur ändern. Mischt man z. B. durch lebhaftes Umrühren gleiche Volumen Wasser und Äther und läßt die Mischung dann stehen, so bemerkt man bald die Übereinanderlagerung zweier

¹ Ins Deutsche übertragen von O. UNGER.

² *Jahresber.* 1884, 133—136.

Flüssigkeitsschichten, die untere ist Wasser, das ca. 1.2% Äther in Lösung hält, die obere Äther, in dem ungefähr 3% Wasser gelöst sind.

Derauf ist das Wasser in Äther löslich, und Äther in Wasser, aber die beiden Lösungen sind nicht mischbar. ALEXEJEFF¹ hat die Löslichkeiterscheinungen beider Flüssigkeiten studiert und ist zu einem Ergebnis gekommen, das uns zeigt, daß in der gegenseitigen Löslichkeit der Flüssigkeiten allgemeine Kontinuität besteht, ob jene unendlich mischbar sind oder nicht. Für jedes Paar nicht mischbarer Flüssigkeiten wächst die gegenseitige Löslichkeit mit der Temperatur und es besteht für jedes derselben eine Temperatur, jenseits welcher die Flüssigkeiten sich nicht mehr trennen: sie sind dann unendlich mischbar. Man kann daraus schließen, daß die Flüssigkeiten, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in jedem Verhältnis lösen, sich bei niederen Temperaturen ebenfalls nach ihrem spez. Gewicht trennen würden.

Mischt man andererseits geschmolzene Metalle, so beobachtet man, daß einige davon, wie Blei und Zinn, oder Kupfer und Zink, in jedem Verhältnis mischbar sind; die Trennung nach dem spez. Gewicht der geschmolzenen Metalle findet nicht statt. Scheidung beobachtet man erst während des Erkaltes, d. h. wenn die eutektischen Bestandteile fest zu werden beginnen. Andere Metalle, wie Blei und Zink, oder Wismut und Zink, trennen sich, sobald man aufhört, die geschmolzene Mischung zu rühren. Diese letzteren erinnern an die nicht mischbaren Flüssigkeiten.

Die Analogie zwischen den Flüssigkeiten und den geschmolzenen Metallen scheint also sehr weit zu gehen. Wir nahmen uns nun vor, zu prüfen, ob dieselbe vollständig ist, d. h. ob für die nicht mischbaren Metalle eine Temperatur besteht, jenseits welcher die Mischung in jedem Verhältnis erfolgen kann und unbeschränkt fort-dauert. Falls der Versuch diese Voraussage — von ALEXEJEFF schon im Jahre 1885² als wahrscheinlich betrachtet — bestätigte, würde die Verwandtschaft zwischen Legierungen und Lösungen noch enger erscheinen.

Wir fügen überdies noch hinzu, daß die Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeit des Bleis und Zinks, möglicherweise wenigstens, von einer gewissen praktischen Bedeutung sein kann: PERCY

¹ *Ann. Chem. Phys.* 28, 305.

² *Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1, 182.

erwähnt in seinem Lehrbuch¹ nur Analysen von MATTHIESSEN und BOSE, welche sich in Wirklichkeit auf die gewöhnliche Temperatur beziehen.

Experimentelle Untersuchungen.

Die Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeit der Metalle wurde folgendermassen ausgeführt: zuerst wurden die geschmolzenen Metalle bei constanter Temperatur verrührt; nach genügend langem Stehen — stets bei konstanter Temperatur —, zur Erreichung der Trennung nach dem spez. Gewicht, wurden sodann die Schichten getrennt und nach dem Erkalten analysiert.

Wir haben also zu betrachten:

1. Die Mittel zur Erreichung konstanter höherer Temperaturen;
2. die Mittel zur Trennung der übereinandergelagerten Schichten;
3. den Analysengang.

1. Die bei diesen Untersuchungen angewandten Metalle Wismut, Blei und Zink schmelzen bezw. bei 268°, 334° und 419°; das Zink siedet gegen 1000°. Die Grenzen der zu erreichenden Temperaturen lagen also nahe bei 268 und 1000°.

Wir machten vom SEEGER'schen Gasofen Gebrauch²; es ist also unnötig, hier auf die Details einzugehen. Die Konstanz der Temperaturen wurde durch die Regulierung des Gaszutrittes zu den Brennern gesichert. Dafür liessen wir uns einen Regulator nach dem System MOITESSIER konstruieren, aber in grosser Ausführung, um die Empfindlichkeit in den beabsichtigten Verhältnissen zu erhöhen. Der Gaszufuhrhahn war mit einer Nadel verbunden, die an einem graduierten Kreis entlang lief. Man bestimmte zuerst empirisch die Temperatur, die der Ofen bei einer gegebenen Stellung des Hahnes nach 24—48stündigem Erhitzen annahm und beobachtete, dass man die gefundenen Temperaturen mit vollständig genügender Annäherung wieder erhalten konnte. Wenn durch eine gegebene Öffnung des Hahnes die richtige Temperatur erreicht war, hielt sie sich unbestimmt lange, vorausgesetzt, dass die äussere Luft in dem Raume, wo sich der Ofen befand, keine zu grossen Temperaturschwankungen durchmachte.

¹ PERCY, *Metallurgie* (Deutsche Ausgabe von F. KNAPP) 1, 561.

² *Zeitschr. angew. Chem.* 1889, 73.

Bei der Einführung der die gemengten Metalle enthaltenden Schmelztiegel trat eine geringe Erniedrigung der Temperatur ein; aber es genügte eine halbe Stunde, um dieselbe auszugleichen.

Die Messung der Temperaturen unter 500° wurde im Innern des Ofens mittels eines Quecksilberthermometers mit komprimiertem Stickstoff ausgeführt, die der höheren Temperaturen fand nach der kalorimetrischen Methode statt, welche in ähnlichen Fällen häufig angewandt wird. Eine kleine Platinkugel von 10 g Gewicht, die auf die Temperatur des inneren Ofens erhitzt wurde, fiel in ein Kalorimeter, dessen Erwärmung durch ein in $\frac{1}{100}$ Grade eingeteiltes BECKMANN'sches Thermometer gemessen wurde. Da die Tabellen von VIOLLE¹ die spezifische Wärme des Platins bis 1000° wiedergeben, war es leicht, die Temperatur des Ofens zu berechnen.

2. Entnahme der Proben. Die Entnahme der Proben ist der heikelste Teil dieser Untersuchungen; es ist zwar noch möglich, mit Hilfe eines Löffels das Metall, das die obere Schicht bildet, aus dem noch im Ofen stehenden Tiegel abzuschöpfen; anders steht es aber mit der unteren Schicht, umsomehr, als die Proben sehr schnell genommen werden müssen, damit die Temperatur der Metalle nicht merklich sinkt.

Wenn man aber auf folgende Weise verfährt, gelangt man zu einem vorzüglichen Resultat. Man stellt mittels geknetetem plastischen Thons und einer genügenden Menge Graphit Tiegel her, die eine Höhlung von 7 cm Tiefe und 2.5 cm Durchmesser haben, dann bohrt man seitlich, 3 cm vom Boden, ein Loch, das dazu bestimmt ist, im beabsichtigten Momente dem oberen Inhalte des Tiegels Abfluß zu verschaffen. Am Anfang einer Operation ist diese Öffnung also geschlossen. Ein Pfropf von graphithaltigem Thon, durch einen Stofs mit einer Eisenstange leicht zu entfernen, verschließt die Öffnung vollständig. Man gießt in den Tiegel sodann das dichteste Metall (Blei oder Wismut) bis über das Niveau der seitlichen Öffnung, bringt dann das Zink darüber und bedeckt das ganze mit einem schmelzbaren Salz (Jodkalium oder Chlornatrium), oder bei sehr hohen Temperaturen mit Kohlepulver, um die Metalle im Ofen vor Oxydation zu schützen.

Der Tiegel wird nun in den Ofen gestellt und zwei Stunden auf die beabsichtigte Temperatur erhitzt. Jede halbe Stunde rührt man die Masse ungefähr 10 Minuten mittels eines Stabes von ge-

¹ Journ. Phys. 1878.

branntem Thon um, welcher durch eine in der Mitte des Ofendeckels ausgesparte Öffnung herausragt.

Nach dem letzten Rühren läßt man sie eine Viertelstunde stehen, um den Metallen Zeit zu lassen, sich in zwei Schichten zu trennen, und schreitet dann zur Probenahme.

Ein auf die Temperatur des Ofens erhitzter Löffel dient dazu, das Metall der oberen Schicht abzuschöpfen. Dann entfernt man mit einem kurzen Stofs den Pfropf, der die seitliche Öffnung des Tiegels verschließt. Das Zink läuft aus und legt die untere Schicht bloß, aus welcher man nun unmittelbar mittels eines anderen Löffels Probe schöpft. Mit etwas Geschicklichkeit kann man alle diese Operationen in weniger als einer Minute ausführen, die Temperaturverminderung macht sich also wenig bemerklich.

Die Versuche wurden auf diese Weise bis zu 900° angestellt; über dieser Temperatur ist die Verflüchtigung des Zinks zu stark, um die Arbeit noch richtig ausführen zu können.

3. Analyse der Proben. Die gewogenen Proben wurden in Salpetersäure gelöst. Das Blei wurde als Sulfat getrennt und gewogen, Wismut als Oxychlorid niedergeschlagen und nach der Reduktion mit Cyankali als Metall gewogen. Das Zink wurde als Karbonat gefällt und als Oxyd bestimmt.

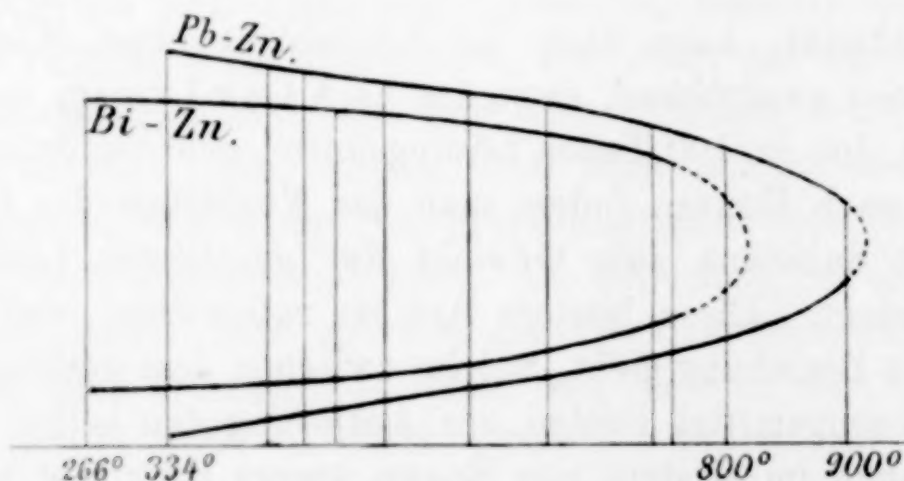
Resultate.

Wie bekannt, kann man die Löslichkeit eines Körpers auf zweierlei Weise ausdrücken, entweder nach GAY-LUSSAC, indem man das Gewicht der in 100 Teilen Lösungsmittel gelösten Substanz angiebt, oder nach ÉTARD, indem man das Verhältniß des Gewichtes der gelösten Substanz zum Gewicht der gesättigten Lösung zum Ausdruck bringt. Diese letztere Art ist rationeller, weil sie unmittelbar die Beziehung giebt, welche zwischen dem gelösten Körper und dem Lösungsmittel infolge der Auflösung von selbst entsteht; wir haben auch im System von ÉTARD unsere Resultate berechnet. Die folgende Tabelle giebt die prozentische Zusammensetzung, wie sie für die untere und die obere Schicht der beiden Paare: Wismut-Zink und Blei-Zink bei verschiedenen Temperaturen gefunden wurde. Die untere (dichteste) Schicht zeigt uns also die Löslichkeit von Wismut und Blei in Zink und die obere Schicht die Löslichkeit von Zink in Wismut und Blei.

No.	Temperatur	Paar Wismut-Zink				Paar Blei-Zink			
		Untere Schicht		Obere Schicht		Untere Schicht		Obere Schicht	
		% Bi	% Zn	% Bi	% Zn	% Pb	% Zn	% Pb	% Zn
1	266	86.0	14.0	—	—	—	—	—	—
2	334	—	—	—	—	98.8	1.2	—	—
3	419	—	—	3.0	97.0	—	—	1.5	98.5
4	450	—	—	—	—	92.0	8.0	—	—
5	475	84.0	16.0	5.0	95.0	91.0	9.0	2.0	98.0
6	514	—	—	—	—	89.0	11.0	3.0	97.0
7	584	80.0	20.0	10.0	90.0	86.0	14.0	5.0	95.0
8	650	77.0	23.0	15.0	85.0	83.0	17.0	7.0	93.0
9	740	—	—	—	—	79.0	21.0	10.0	90.0
10	750	70.0	30.0	27.0	73.0	—	—	—	—
11	800	—	—	—	—	75.0	25.0	14.0	86.0
12	900	—	—	—	—	59.0	41.0	25.5	74.5

NB. Bei der Temperatur 266° und bei 334° war das Zink noch nicht geschmolzen, es kann also von einer oberen Schicht keine Rede sein.

Trägt man diese Resultate graphisch auf, indem man die Temperaturen als Abscissen und die Bestandteile der nämlichen Schicht als Ordinaten nimmt, so hat man für jede Temperatur zwei Punkte, von denen der eine z. B. der Löslichkeit des Wismuts in Zink, der andere der Löslichkeit des Zinks in Wismut entspricht (siehe nachstehende Figur).



Die Kurve zeigt also die gegenseitige Löslichkeit eines Paares von Metallen bei verschiedenen Temperaturen. Man sieht in obiger Figur, welche die Zusammensetzung der unteren Schicht der beiden Paare wiedergibt, daß die Bogen zusammen treffen (punktiert gezeichnet). Bei Temperaturen, die jenseits des Vereinigungspunktes liegen, sind die Metalle in allen Verhältnissen mischbar, da ja am Vereinigungspunkt die Ordinate eine Gleichheit der Zusammen-

setzung der beiden Lösungen zum Ausdruck bringt und da jenseits dieses Punktes die Ordinaten imaginär sind.

Der Beweis konnte für das Paar Wismut-Zink geführt werden: bei 850° ist ebensoviel Wismut als Zink in Lösung. Die kritische Temperatur liegt also zwischen 800 und 850° ; wie die Figur auch deutlich zeigt.

Die Kurven zeigen die vollkommenste Analogie mit denen, welche ALEXEJEFF für die nicht mischbaren Flüssigkeiten gezeichnet hat.

Die Bildung der Legierungen ist also den Gesetzen der Lösung von Flüssigkeiten unterworfen. Es ist klar, daß diese Gesetze chemische Reaktionen, welche sich zwischen gewissen Metallen bei den gegebenen Temperaturen abspielen könnten, nicht ausschließen.

Man darf auch nicht aus dem Gesicht verlieren, daß die kritische Temperatur, die sich für die Paare Wismut-Zink und Blei-Zink über 800 und 900° befindet, bei anderen Paaren näher am Schmelzpunkt der Legierung, oder gar unter diesem Schmelzpunkt liegt. Man wird sich dann leicht die Metallscheidung und die in der Ausdehnung, der spezifischen Wärme und anderen Eigenschaften beobachteten Unregelmäßigkeiten bei den Legierungen erklären können.

Lüttich, Institut de chimie générale, 20. Juni 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1896.

Über ein neues Doppelsalz des Platosemidiammins.

Von

DAGMAR SCHOU.

Versetzt man eine Lösung von Kaliumplatinchlorür mit überschüssigem, zweifach kohlensaurem Ammoniak, so wechselt die Lösung in kurzer Zeit ihre Farbe; sie wird immer dunkler, und falls die Lösung des Platinsalzes einigermaßen konzentriert gewesen, nimmt sie im Laufe von 1—2 Stunden eine dunkle, indigoblaue Farbe an. Aus dieser dunkelblauen Lösung fängt bald ein schwarzblauer Niederschlag an sich auszuscheiden, und läßt man die Lösung noch länger stehen, dann scheidet sich die blaufärbende Substanz völlig aus, so daß die über dem Niederschlag stehende Lösung im Laufe eines oder mehrerer Tage gelblich, bezw. schwach grünlich erscheint. Diese Lösung enthält noch kein Platodiamminchlorid, erst wenn man sie noch länger stehen läßt, oder wenn man sie kocht, wird dieses Salz gebildet, was daran erkennbar ist, daß die angesäuerte Lösung jetzt mit Kaliumplatinchlorür einen grünen Niederschlag von Magnussalz giebt.

Der blaue Niederschlag ist aber gewöhnlich keine einheitliche Substanz, denn unter dem Mikroskop gesehen enthält er fast immer außer äußerst kleinen, vielleicht regulären Krystallen und kleinen kugeligen Aggregaten derselben, grünliche bis gelbliche, etwas größere Massen.

Die blaue Substanz läßt sich am besten folgendermaßen darstellen: 50 g Kaliumplatinchlorür wird in 150 g warmen Wassers gelöst, die Lösung bis auf 40° gekühlt und mit 25 g Ammoniumbikarbonat, mit 100 g Wasser zu einem dünnen Brei ausgerührt, versetzt. Durch die Flüssigkeit wird dann Kohlensäure geleitet, bis die Lösung die indigoblaue Farbe angenommen und sich eine ziemliche Menge des schwarzblauen Niederschlages ausgeschieden hat. Jetzt wird die Lösung ohne Abfiltrieren des Niederschlages mit dem vierfachen Volumen Weingeist gefällt, wodurch eine reichliche Ausscheidung bewirkt wird. Dieser schmutzig dunkelblaue Niederschlag enthält außer der dunkelblauen Substanz noch sowohl unverändertes

Kaliumplatinchlorür als auch Ammoniumbikarbonat, weshalb man ihn mit Wasser verrührt und später auf dem Filter mit Wasser aussüßt. Nach beendigtem Auswaschen wird das Wasser mit Weingeist verdrängt und der Niederschlag an der Luft getrocknet. Das weingeisthaltige Filtrat vom oben erwähnten Niederschlag scheint keine andere Platinverbindung als Platosemidiamminchlorid zu enthalten.

Das so dargestellte indigoblaue Salz erscheint unter dem Mikroskop als außerordentlich kleine ründliche Krystalle und Aggregate derselben.

Durch die Analyse erwies sich das Salz als eine Doppelverbindung von Chlorid und Karbonat des Platosemidiammin von der Zusammensetzung:

$2\text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right.$		$\text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl} \\ \text{CO}_3 \\ \text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl} \end{array} \right.$	
Gefunden:		Berechnet:	
Pt	65.31 %	Pt	65.60 %
Cl	18.22 %	Cl	17.90 %
N	9.23 %	N	9.40 %

In Wasser löst es sich äußerst wenig, in Weingeist und Äther ist es absolut unlöslich. Von kalter Salzsäure wird es nur sehr langsam angegriffen, durch Kochen wird es unter Kohlensäureentwicklung gelöst, und die hierbei erzeugte gelbe Lösung scheidet beim Kühlen gelbes Platosemidiamminchlorid aus. Wird das blaue Salz mit Ammoniakwasser gekocht, so läßt es einen geringen bräunlichen, ungelösten Rest übrig und giebt eine Lösung, in welcher, wenn sie mit Salzsäure übersättigt worden, durch Zusatz von Kaliumplatinchlorür ein Niederschlag von grünem Magnussalz erzeugt wird; die demnach Platodiamminchlorid enthalten muß. Wird das blaue Salz mit Silbernitrat in geringem Überschufs digeriert, so erhält man eine gelbe Lösung von Platosemidiamminnitrat. Durch diese Reaktionen ist folglich der Beweis geliefert, dafs die fragliche Substanz eine wahre Platosemidiamminverbindung ist.

Kopenhagen, Laboratorium der pharmaceutischen Lehranstalt, Juni 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1896.

Untersuchungen über den Stahl.

I. Das Karbid des geglühten Stahls.

Von

F. MYLIUS, F. FOERSTER und G. SCHOENE.

(Mitteilung aus der Physikalisch-technischen Reichsanstalt.)

Mit 1 Figur im Text.

Die vorliegenden Versuche wurden in der Absicht begonnen, magnetische Arbeiten über gehärteten Stahl durch chemische Untersuchungen zu ergänzen. Man bedurfte eines bewährten Verfahrens, die Bestandteile des gehärteten Stahles chemisch kenntlich zu machen und von einander zu trennen.

Um zu einer richtigen Vorstellung über die bei der Härtung des Stahls vor sich gehenden Reaktionen zu gelangen, ist es notwendig, von den Bestandteilen des ungehärteten Stahles auszugehen. An wertvollen Untersuchungen über denselben hat es in der letzten Zeit nicht gefehlt. Schon durch die Untersuchungen von KARSTEN¹ weiß man, daß geglühter Stahl ebensowenig homogen ist wie Gufseisen, und daß darin Absonderungsprodukte enthalten sind, welche aus Kohlenstoff und Eisen bestehen. Die Vermutung von KARSTEN, daß dieses „Eisenkarbid“ eine unveränderliche chemische Zusammensetzung besitze, ist seit 1886 von einer ganzen Reihe hervorragender Chemiker als zutreffend erkannt worden, besonders von ABEL, MÜLLER, HOWE, ARNOLD und READ, BEHRENS und v. LINGE. Andere ausgezeichnete Forscher verhalten sich diesen chemischen Untersuchungen gegenüber zurückhaltend und zweifelnd, zumal die so erfolgreichen mikroskopischen Untersuchungen des Stahles von MARTENS, WEDDING, SORBY, OSMOND, BEHRENS u. a. gezeigt haben, daß es nicht immer leicht ist, die augenscheinlich im Eisen enthaltenen mannichfachen Gebilde zu klassifizieren.

¹ KARSTEN, *Über die Karbüre des Eisens* (Akad. d. Wissensch. 1846).

Wie wenig Übereinstimmung bis jetzt noch hinsichtlich der Eisenkarbide herrschte, erkennt man aus WEDDING's ausführlichem Handbuch der Eisenhüttenkunde, in dessen 1891 erschienener erster Lieferung namentlich auch LEDEBUR's reiche Erfahrungen berücksichtigt werden. Es heisst dort auf S. 57: „Bedenkt man, wie zahlreiche Theorien auf unbewiesenen Kombinationen von Eisen und Kohlenstoff gegründet und wieder verlassen wurden, so verlangen auch die gegenwärtig allgemein angenommenen Theorien eine sorgfältige Kritik, ehe sie mit Sicherheit benutzt werden dürfen. Keinesfalls darf aus dem von den verschiedenen Experimentatoren abgetrennten Karbid Fe_3C ohne weiteres dessen Bestehen in dem behandelten Eisen gefolgert werden.“

Auch die jüngste Zeit hat diese Auffassung noch nicht wesentlich geändert, obwohl mehrere wichtige Untersuchungen über den Gegenstand in die letzten Jahre fallen. E. DONATH¹ spricht sich 1895 folgendermassen aus: „Vollständig ausser Zweifel aber ist es bis heute noch nicht entschieden, ob wir es mit Verbindungen nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen oder mit solchen nach bestimmten Atomverhältnissen zu thun haben, und ob im letzteren Falle blofs eine oder mehrere solcher Verbindungen, Karbide, vorliegen, und am allerwenigsten ist die Struktur derselben im Sinne der heutigen Chemie näher aufgehehlt worden.“

Angesichts dieses von kompetentester Seite hervorgehobenen Bedürfnisses nach einer vollständigeren Kenntnis der Eisenkarbide kann eine erneute Experimentaluntersuchung über die Bestandteile des Stahles nicht als überflüssig betrachtet werden auch für den Fall, dafs die Ausbeute an neuen Thatsachen gering ausfällt im Vergleich zur Summe der anzustellenden Beobachtungen.

Um eine sichere und einwandfreie Grundlage für die Erkenntnis der Härteprozesse zu gewinnen, handelt es sich in der gegenwärtigen Mitteilung um die Beantwortung der beiden Fragen:

1. Aus welchen Bestandteilen ist der normale (nur aus Eisen und Kohlenstoff bestehende) Stahl zusammengesetzt?
2. Ist der kohlenstoffhaltige Bestandteil desselben eine einheitliche chemische Verbindung oder nicht?

¹ E. DONATH, *Österr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* 43, 147. S. auch WEEREN, *Dingl. polyt. Journ.* 229, 9.

A. Extraktion des Stahls durch Elektrolyse.

Wenn geglühter Stahl ein Gemenge von krystallisiertem Eisen und Eisenkarbiden ist, so wird bei einer gut geleiteten elektrolytischen Korrosion das Eisen in Lösung gehen, während die übrigen Bestandteile zurückbleiben.

Zu den Versuchen diene ein geglühter Werkzeugstahl, welcher der Analyse nach 1.30 % Kohlenstoff enthielt. Derselbe wurde in Form von Platten oder von runden Stäben als Anode senkrecht in ein Bad aus konzentrierter Zinksulfatlösung¹ mit 0.1 % freier Säure gebracht, während als Kathode ein Zinkblech diene.

Bei einer Stromdichte an der Anode von 1 Ampère-Quadratdecimeter schreitet die Elektrolyse ohne merkliche Wasserstoffentwicklung vor; der Stahl ist bald von einer lockeren grauen Korrosionsschicht bedeckt; nach einigen Stunden muß dieselbe abgebürstet werden, wenn die Elektrolyse regelmäßigen Fortgang nehmen und die Spannung im Bade nicht steigen soll.

Der unter Wasser abgebürstete, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene, dann im Wasserstoffstrome getrocknete Rückstand stellt ein eisengraues Pulver dar, welches bei mikroskopischer Betrachtung aus nadel- oder blättchenförmigen glänzenden Krystallen zusammengesetzt erscheint. Es entwickelt bei der Einwirkung verdünnter Schwefel- oder Salzsäure keinen Wasserstoff, enthält also kein freies Eisen.

Die Analyse ergab bei verschiedenen Präparaten zwischen 7 und 9 % Kohlenstoff und gegen 90 % Eisen; es erscheint daher nicht zweifelhaft, daß in diesem Rückstande die gesuchten Karbide enthalten sind.

Während aber der Stahl, aus welchem diese Substanz erhalten war, sich in heißer Salzsäure völlig löste, blieben bei der gleichen Behandlung des Karbidrückstandes stets geringe Mengen kohligter Substanz ungelöst. Man gelangte dadurch zu der Überzeugung, daß die Isolierung der Eisenkarbide auf elektrolytischem Wege zwar möglich,² aber für die vorliegende Untersuchung nicht zweckmäßig ist, da man stets den Einwand erheben kann, das Karbid-

¹ Diese hat sich besser bewährt als Eisensulfatlösung, welche zu Wasserstoffentwicklung und zur Bildung von Oxydniederschlägen Veranlassung giebt.

² Das elektrolytische Verfahren zur Abscheidung des Eisenkarbids ist bereits früher von ARNOLD und READ (*Journ. Chem. Soc.* [1894] Transakt. S. 788) in ähnlicher Weise, wie es hier beschrieben wurde, mit Erfolg zur Anwendung gekommen.

material sei selbst (wie bei der elektrolytischen Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffes) durch den Strom zersetzt und mit freier Kohle verunreinigt worden. Wir haben daher den elektrolytischen Prozeß bald aufgegeben. Ebenso haben wir von der durch ABEL benutzten Chromschwefelsäure keine Anwendung gemacht, da auch bei Benutzung dieses Oxydationsmittels eine Verunreinigung der extrahierten Masse durch Kohle nicht ausgeschlossen erschien. Zu allen ferneren Versuchen haben wir uns vielmehr der verdünnten Säure bedient, welche von so vielen Seiten bereits zur Extraktion des Stahles erfolgreich angewandt worden ist.

B. Extraktion des Stahls durch verdünnte Säure.

Wie man weiß, hinterlassen alle Stahlsorten bei der Behandlung mit verdünnten Säuren kohlenstoffhaltige Rückstände. Man würde aber fehlgehen, wollte man diese ohne weiteres als Eisenkarbide betrachten. Wie falsch dies wäre, zeigte uns das Beispiel eines Stahles von geringem Kohlenstoffgehalt, welcher durch Normalchwefelsäure lehaft angegriffen wurde. Die Wasserstoffentwicklung hörte nach Verlauf einer Woche ganz auf; es blieb ein dunkler poröser Schwamm zurück, in welchem unter dem Mikroskop metallglänzende Flitterchen erkennbar waren.

In der mit Wasser ausgewaschenen und getrockneten Substanz wurde neben einer beträchtlichen Menge Eisen 3.5 % Kohlenstoff gefunden. Das Präparat löste sich zum Teil unter Gasentwicklung in siedender Salzsäure, es hinterblieben aber noch 30 % Rückstand, welche bei der Verbrennung 7 % desselben an Kohlenstoff ergaben; zugleich entstand ein starkes Sublimat von arseniger Säure. Das übrige bestand aus Kieselsäure, enthielt aber auch kleinere Mengen von Eisen, Kupfer, Mangan und Phosphor.

Wesentlich reiner als das erwähnte Material ist der Werkzeugstahl,¹ welcher bereits zu den elektrolytischen Versuchen gedient hatte. Mit diesem wurden die folgenden Beobachtungen gemacht.

Das Material wurde in Lehm mehrere Stunden lang auf Rotglut erhitzt, sehr langsam abgekühlt und in prismatische Stücke zerschnitten, welche nun bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnten Säuren unter Luftabschluß so lange in Berührung blieben, bis die Wasserstoffentwicklung völlig aufgehört hatte. Der Rückstand

¹ Analyse siehe S. 45.

wurde dann schnell im Porzellanmörser zerrieben, bei möglichstem Luftabschluß auf gewogenem Filter mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei 120° im Wasserstoffstrome getrocknet. Die Ergebnisse sind in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt.¹

No.	Angewandte Säure	Dauer der Einwirkung	Angewandte Substanz in Grammen	Rückstand		Kohlenstoffgehalt des Rückstandes in Proz.
				in Grammen	des Stahls in Proz.	
1	400 ccm 2fach Normal-Schwefelsäure	7 Tage	10.30	1.619	15.7	7.03
2	200 ccm 2fach Normal-Schwefelsäure	9 Tage	10.09	1.694	16.8	6.52
3	500 ccm Normal-Schwefelsäure	10 Tage	10.19	1.645	16.2	6.54
4	500 ccm Normal-Salzsäure	14 Tage	10.31	1.494	14.5	7.18

Die Karbidrückstände, welche mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure erhalten wurden, betrugen also bei diesen Versuchen zwischen 14.5 und 16.8 % des angewandten Stahles. Von dem darin vorhandenen Gesamtkohlenstoff waren in den Rückstand 80 bis 84 % übergegangen, während 16 bis 20 % flüchtige Kohlenstoffverbindungen geliefert hatten. Die genauere Analyse der Karbidrückstände ergab noch einen kleinen Gehalt an Wasser und an Sauerstoff, sowie verschiedene anorganische Verunreinigungen. Aus Rückstand No. 2 z. B. wurde erhalten:

Kohlenstoff	6.5 %
Eisen	89.6 %
Mangan	0.5 %
Silicium	0.3 %
Kupfer	0.2 %
Wasser	} 2.9 %
Sauerstoff	
Verlust	
	100.0 %

¹ Bei den Kohlenstoffbestimmungen wurde mit Vorteil das HEMPEL'sche Verfahren benutzt.

Für den Kohlenstoffgehalt der Karbidrückstände wurden, wie die Tabelle zeigt, bei verschiedenen mit dem gleichem Stahlmaterial unter wechselnden Bedingungen ausgeführten Versuchen ziemlich enge Grenzen gefunden, nämlich 6.5 bis 7.2 ‰. Dies steht völlig im Einklange mit zahlreichen Beobachtungen früherer Forscher, welche dafür ähnliche Zahlenwerte ermittelten; andere fanden den Kohlenstoffgehalt der Rückstände bisweilen viel höher. Unsere Werte sind aber immerhin noch um beinahe 10 ‰ voneinander verschieden und daher nicht geeignet, um als Grundlage für weitgehende Schlussfolgerungen zu dienen. Überdies kann man gegen das Stahlmaterial den Einwand der Unreinheit geltend machen; vor allem ist aber die Art der Isolierung des kohlehaltigen Rückstandes insofern unvollkommen, als derselbe bei dem Zerreiben an die Luft gebracht wird. Der Sauerstoff übt aber einen sehr nachteiligen Einfluss auf den feuchten Rückstand aus, indem er ihn schnell oxydiert. Bei dem Auswaschen mit Säure wird das entstandene Eisenoxyd aufgelöst, und der Rückstand kann reicher an Kohlenstoff erscheinen, als er ursprünglich war.

Es hat sich denn auch gezeigt, daß die unter Zutritt von Luft isolierten Karbidmassen ähnlich den auf elektrolytischem Wege erzeugten in heißer Salzsäure nicht ganz löslich waren; in jedem Falle hinterblieb neben Kieselsäure ein kleiner kohligter Rest, dessen Menge meist etwa 0.5 ‰ betrug; in einigen hier nicht aufgeführten Fällen, bei welchen der Karbidrückstand besonders reich an Kohlenstoff war, machte dieser Rest mehrere Prozente der Karbidmasse aus. Die Prüfung derselben auf ihre Löslichkeit in heißer Salzsäure erweist sich also als ein unentbehrliches Hilfsmittel zu ihrer Beurteilung. Vermutlich ist dasselbe bei einigen früheren Untersuchungen über das Eisenkarbid zu wenig berücksichtigt worden und die als „Karbid“ betrachteten Massen waren mit freier Kohle verunreinigt.

Um zu Karbidrückständen zu gelangen, welche in heißer Salzsäure völlig löslich sind, muß man nicht nur die Behandlung des Stahles, sondern auch das Auswaschen und Trocknen der Rückstände bei Luftabschluß vornehmen. Man bedient sich dazu zweckmäßig kleiner Extraktionsapparate von der in der Figur 1 dargestellten Anordnung.

Das 50 bis 100 ccm fassende Gefäß A enthält an dem Absatz einen locker eingesetzten Glastrichter zur Aufnahme der Stahlstücke; nach unten zu verläuft es in ein mit Hahn versehenes

Rohr, welches für den Zweck der Filtration einen gewogenen Asbestpfropfen enthält. Nach oben zu ist ein etwas weiteres Rohr eingeschliften, welches seitlich mit einem in kapillare Röhren auslaufenden Dreiweghahn in Verbindung steht. Der Tropftrichter ist mit Hilfe eines Kautschukstöpsels eingefügt, und ebenso ist für die Hahnvorrichtung am unteren Teile des Apparates der Kautschukverschluss gewählt worden.



Fig. 1.

Die Handhabung des Apparates braucht kaum beschrieben zu werden. Nachdem das Gefäß *A* mit dem Stahl und mit der Säure beschickt worden ist, wird die Luft aus dem Rohr *B* schnell durch Wasserstoff verdrängt werden, wenn nur das Rohr *C* in Wasser taucht. Vermittelst der drei Hähne ist es später leicht, die mit Eisen gesättigte Lösung durch frische Säure aus dem Tropftrichter zu ersetzen. Das Ende der Extraktion erkennt man an dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung. Bei Stahlscheiben von 2—3 mm Dicke (Gewicht etwa 10 g) tritt diese bei täglicher Erneuerung der Lösung in etwa einer Woche ein, braucht aber in besonderen Fällen mehrere Monate zu ihrer Vollendung. Das Auswaschen des Rückstandes mit Wasser, Alkohol und Äther erfolgt mit Hilfe des Tropftrichters¹ in einem Strome von Kohlensäure, welcher durch den Rohrstutzen *D* in den Apparat eingeführt wird; der Dreiweghahn erweist sich hierbei sehr vorteilhaft.

Wenn die Stahlscheiben aus kohlenstoffreichem Material bestehen, so bewahren sie während der Extraktion völlig ihre Gestalt,

¹ Auch der Hahn desselben, welcher von der Säure durchdrungen war, bedarf des Auswaschens; dasselbe läßt sich unter einem positiven Gasdruck bewerkstelligen, indem man den Hahn locker macht, so daß das Waschmittel zwischen den geschliffenen Wänden hervorquellen kann.

so daß auch nach derselben noch jeder Feilstrich an ihnen erkennbar ist. In diesem Falle erfordert das Auswaschen mehrere Stunden, da die Diffusion der Lösungen im Inneren der porösen Substanz nur langsam fortschreitet; es ist dann auch wichtig, daß die Waschflüssigkeit durch Auskochen soviel als möglich vom gelösten Sauerstoff befreit ist. Endlich wird der Äther durch Kohlensäure verdrängt, welche man am Grunde des Apparates austreten läßt.

Behufs des Trockenprozesses füllt man den Glaszylinder, welcher das Gefäß *A* umgiebt, mit warmem Wasser und verstärkt die Wärme allmählich durch Einleiten von Wasserdampf, bis die Siedetemperatur erreicht ist. Der Karbidrückstand sowie das Gefäß *A* selbst mit dem Schliffstück kann hierdurch in kurzer Zeit getrocknet werden. Endlich entleert man das heiße Wasser, läßt im Kohlensäurestrom abkühlen und kann jetzt den Karbidrückstand ohne Gefahr isolieren. Lockere Teile desselben lassen sich zugleich mit dem Asbest leicht mit Hilfe eines Drahtes aus dem Apparate entfernen.

Der Rundstahl, mit welchem die folgenden Versuche angestellt worden sind, war nach der Analyse folgendermaßen zusammengesetzt:

Kohlenstoff	1.30 %
Mangan	0.30 %
Silicium	0.21 %
Phosphor	0.11 %
Schwefel	0.05 %
Kupfer	Spuren
Eisen indir. ca.	98.03 %
	<hr/> 100.00 %

Bei der Auflösung in heißer Salzsäure wurden einige winzige dunkle Flocken bemerkt, welche der Hauptsache nach aus Kieselsäure bestanden; die Verbrennung derselben im Sauerstoffstrom ergab nur einen Gehalt von 0.004 % des Stahles an unlöslichem Kohlenstoff, also eine praktisch zu vernachlässigende Spur.

Der Stahl war, wie oben schon angegeben, mehrere Stunden lang auf dunkle Rotglut erhitzt und dann langsam abgekühlt worden. Zu den Extraktionsversuchen wurden gewöhnlich zwei bis drei 2 mm dicke Segmente angewandt im Gewichte von 8—15 g. Als Extraktionsmittel wählte man zunächst zweifach normale Salzsäure (von ca. 7 % HCl).

Der erhaltene, von der Eisenlösung befreite Karbidrückstand wurde in dem beschriebenen Apparate auf seine Löslichkeit in heißer 15%iger Salzsäure untersucht, wobei die Erwärmung ebenso, wie oben erwähnt, durch heißes Wasser geschah. Der Karbidrückstand löste sich anfangs stürmisch, später langsamer auf; zuletzt war die Wasserstoffentwicklung sehr träge; die schwarzen Flocken, welche zurückblieben, betrugen kaum 0.1 % des Karbids und bestanden zum größten Teil aus Kieselsäure.

Der Umstand, daß keine kohligen Rückstände bleiben, beweist also, daß der Extraktionsapparat zur Isolierung einwandfreier Karbidrückstände geeignet ist.

Die im Apparate bei 100° getrockneten porösen Karbidscheibchen erfahren bei dem Glühen im Stickstoff kaum einen Gewichtsverlust; auch bei raschem Glühen im Wasserstoff betrug die Gewichtsabnahme nicht mehr als 0.4 %; der Rückstand ist also frei von größeren Mengen Wasser und Sauerstoff; niemals fehlte es aber bei dem Ausglühen an dem Auftreten eines empyreumatisch riechenden Dampfes, dessen Ursprung auf geringe Mengen der Substanz noch anhaftender Kohlenwasserstoffe etc. zurückzuführen ist.

Behufs der Analyse, welche nach Art der organischen Verbrennungen mit Bleichromat geschah,¹ sind die Karbidmassen im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom bis zu beginnender Rotglut erhitzt werden.

Für Karbidrückstände, welche verschiedenen Operationen entstammten, hat die Analyse folgende Zusammensetzung ergeben:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	6.50 %	6.56 %	6.44 %
Eisen	91.96 %		
Mangan	1.10 %		
Kupfer	0.23 %		
Silicium	0.02 %		
Schwefel	} Spuren		
Phosphor			
Arsen			
Nickel(Kobalt)			
	99.81 %		

¹ Während, wie LORENZ mit Recht hervorhebt, bei der Analyse von Eisenspähnen durch Anwendung von Bleichromat beträchtliche Fehler entstehen können, ist die Elementaranalyse in der gewöhnlichen Form für das Eisenkarbid sehr brauchbar, da man es stets mit leicht verbrennlicher Substanz von sehr feiner Verteilung zu thun hat.

Wie die Analyse zeigt, ist die Substanz nicht frei von Verunreinigungen; sie enthält aber wenigstens 98 % Eisenkarbid; am beträchtlichsten ist der Gehalt an Mangan, von welchem man weiß, daß es sich ebenfalls mit Kohle verbindet.

Wie schon bemerkt wurde, behalten die Stahlstücke bei der Extraktion trotz eines Gewichtsverlustes von wenigstens 85 % ihre Form und GröÙe vollkommen bei; man überzeugt sich mit Lupe und Mikroskop leicht davon, daß der übrig bleibende Teil ein sparriges Gerüst in einander gewirrter glänzender Nadeln und Blätter bildet, welches schon im ursprünglichen Stahl vorhanden war. Wäre die Substanz erst während der Extraktion durch Umsetzungen entstanden, so müßten Volumverschiebungen stattgefunden haben, und an Stelle glänzender Krystalle würde man gemäß der Unlöslichkeit der Substanz schwarze formlose Massen beobachten.

Die Eigenschaften der so charakterisierten Substanz, welche trotz der Verunreinigungen als Eisenkarbid bezeichnet werden möge, sollen nun kurz beschrieben werden; es bedurfte dazu einer größeren Menge des Materials, welche mit Hilfe zweckentsprechender Apparate aus mehreren Kilogramm Stahl abgeschieden worden ist.

C. Eigenschaften des Eisenkarbids.

1. Eisenkarbid und Wasserstoff.

Verwendet man an Stelle von Kohlensäure oder Stickstoff zum Trocknen des Eisenkarbids bei 100° Wasserstoffgas, so ist die Substanz gewöhnlich pyrophorisch. Sobald die Karbidscheibchen an die Luft kommen, verglimmen sie zu rotem Eisenoxyd, ohne übrigens ihre Form zu ändern. Vielleicht spielt hier die Okklusion von Wasserstoff eine Rolle, welche wir aber nicht eingehend verfolgt haben.¹ Bei dem Glühen im Wasserstoffstrom nimmt das Karbid sehr langsam an Gewicht ab; der Gewichtsverlust betrug während einer Stunde kaum 0.5 %; ein sehr kurzes Erhitzen bis zu beginnender Rotglut im Wasserstoffgas behufs der Analyse

¹ Auch bei Anwendung von Kohlensäure oder Stickstoff wurde oft Entzündung oder wenigstens Erwärmung an der Luft beobachtet; die Entzündung kann vermieden werden, wenn man der Luft ganz allmählich den Zutritt zum getrockneten Karbid erlaubt. Auf die selbstentzündliche Natur des Eisenkarbids ist in der Litteratur schon öfters hingewiesen worden. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß bei den rätselhaften Explosionen, welche bisweilen bei komprimiertem Wasserstoffgas beobachtet worden, bei etwaigem Zutritt von Sauerstoff vorhandenes Eisenkarbid als Zünder wirkt.

bringt also keine merkliche Veränderung in der Zusammensetzung hervor. Das geglühte Karbid ist gewöhnlich nicht pyrophorisch; man thut aber gut, den Wasserstoff durch Kohlensäure oder Stickstoff zu verdrängen, bevor man die Substanz der Luft aussetzt.

2. Eisenkarbid und Sauerstoff.

Trockenes Eisenkarbid kann mit Luft beliebig lange in Berührung sein, ohne eine merkliche Veränderung zu erfahren; bei höherer Temperatur gelangt es sehr leicht ins Glühen. Die Gegenwart von Wasser befördert die Wirksamkeit der Oxydationsmittel in auffallender Weise; feuchtes Karbid wird an der Luft in wenigen Stunden zu einem braunen Pulver oxydiert; löst man das gebildete Eisenoxyd mit Salzsäure auf, so hinterbleibt eine dunkelbraune Substanz, welche sich von der Kohle durch ihre Färbung und durch ihren Wassergehalt unterscheidet. Diese Substanz tritt auch als Zwischenprodukt bei der Zersetzung des Eisenkarbids durch verdünnte Salpetersäure auf und wird bei der EGGERTZ'schen Kohlenstoffbestimmung täglich beobachtet. Man gewinnt sie am besten, wenn man sich zur Oxydation des Karbids einer kalten Auflösung von Ammoniumpersulfat in verdünnter Schwefelsäure bedient. Das dabei gewonnene schokoladenbraune Pulver nähert sich in seiner Zusammensetzung dem als „Kohlehydrat“ bezeichneten Stoff, welchen BOURGEOIS und SCHÜTZENBERGER¹ und später ZABUDZKY² mit Hilfe von Kupferlösung aus Gußeisen gewannen, und für welchen sie die Formel $C_{12}H_6O_3$ aufstellten. E. DONATH³ hat kürzlich diesen Körper abermals untersucht.

Unsere bisherigen Versuche sind nicht eingehend genug zur Entscheidung der Frage, ob die aus dem Karbid gewonnene Substanz völlig einheitlich ist; eine gründliche Durchforschung dieses bereits das Gebiet der organischen Chemie streifenden Körpers würde um so zeitgemäßer sein, als er vielleicht in Beziehung steht zu der interessanten kohleartigen Substanz, welche COEHN⁴ auf elektrolytischem Wege auf Platinkathoden niederschlagen gelehrt hat.

¹ SCHÜTZENBERGER und BOURGEOIS, *Compt. rend.* (1875) 80, 850.

² ZABUDZKY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 946 Ref.

³ E. DONATH, *Österr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* 43, 147.

⁴ COEHN, *Zeitschr. Elektrochem.* 1896, 441.

3. Eisenkarbid und Wasser.

Bei Zimmertemperatur ist eine chemische Einwirkung des Wassers auf Eisenkarbid nicht bemerkbar; auch bei 100° ist sie noch verschwindend klein.

Bei 145° wurden aus 1 g Karbid und 5 ccm Wasser bei dreistündiger Einwirkung im geschlossenen Glasrohr 0.5 ccm eines brennbaren Gases erhalten.

Im Wasserdampf-Stickstoffstrome eine halbe Stunde lang auf 400 bis 430° erhitzt, erfuhr das Karbid eine Gewichtszunahme von 13 %; das Produkt war schwarz und enthielt Oxyde des Eisens neben freier Kohle. Andererseits entwickelte sich ein brennbares Gas, welches zum größten Teil aus Wasserstoff bestand.

Im Wasserdampfstrome auf Rotglut erhitzt, nahm das Karbid innerhalb einer Viertelstunde um 29 % an Gewicht zu; es schwoll dabei zu einem lockeren schwarzen Pulver von Eisenoxydoxydul auf. Der Kohlenstoff geht dabei in gasförmige Produkte über, welche aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehen, jedoch keine Kohlenwasserstoffe enthalten.

Bei der Bildung dieses „Wassergases“ wird das Karbid also einfach durch das Wasser oxydiert wie ein Gemenge aus Eisen und Kohle.

Durch Glühen des oxydierten Rückstandes im Wasserstoffstrome erhält man der Hauptsache nach metallisches Eisen; man ist also im Stande, aus dem Eisenkarbid durch Anwendung von Wasser und Wasserstoff den Kohlenstoff zu eliminieren.

4. Eisenkarbid und Säuren.

Bei der Einwirkung sehr verdünnter Säuren auf das Eisenkarbid findet bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine sichtbare Umsetzung statt; bei 80° wirkt aber schon $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure unter deutlicher Wasserstoffentwicklung ein; bei der Abkühlung wird die Zersetzung wieder unmerklich.

1 g des Karbids mit 5 ccm Normalsalzsäure im Glasrohr eingeschlossen, liefs nach dem völligen Evakuieren desselben bei dem Schütteln das klappernde Geräusch wahrnehmen, welches für ein gutes Vakuum so charakteristisch ist; dasselbe konnte 5 Tage lang immer wieder hervorgerufen werden; von da ab nicht mehr; als nach 10 Tagen das Rohr geöffnet wurde, konnte die Bildung von 2.5 ccm eines mit bläulicher Flamme brennbaren Gases festgestellt werden. Das Eisenkarbid ist also in verdünnten Säuren keineswegs

unlöslich; die Auflösung geht jedoch sehr langsam von statten. Konzentriertere Salzsäure löst (bei dem Erwärmen) das Karbid schneller unter starker Gasentwicklung auf; der Kohlenstoff geht dabei fast ganz in flüchtige Produkte über; kleine Mengen von nicht oder schwer flüchtigen Stoffen wurden dabei aber stets beobachtet; dieselben sind in Alkohol und noch leichter in Äther löslich, in Wasser unlöslich.¹

Es soll ausdrücklich bemerkt werden, daß bei der Umsetzung des Eisenkarbids mit Säuren die Entstehung von amorphen kohleähnlichen Zwischenprodukten niemals beobachtet werden konnte.

5. Gase aus Eisenkarbid und Säuren.

Werden 2 g frisch bereitetes Eisenkarbid in dem kleinen, S. 44 beschriebenen, Apparate mit zweifach Normalsalzsäure bei 80—100° zersetzt, so ist die Gasentwicklung eine halbe Stunde lang ziemlich gleichmäßig; sie verlangsamt sich dann allmählich, und es dauert noch eine Stunde, bis der zuletzt bleibende kleine Rest von dunklen Flocken von Gasblasen befreit ist und sich zu Boden senkt. Man sollte glauben, daß das aufgesammelte Gas sehr reich an Grubengas sein müßte; die Beobachtung hat aber gezeigt, daß dies nicht der Fall ist.

Wasserstoff läßt sich, wie aus HEMPEL's² Beobachtungen hervorgeht, leicht durch Absorption mittels Palladium vom Grubengas trennen. Bei diesem Verfahren wurden nicht weniger als 92.3 Volumprozent des entwickelten Gases durch Palladium absorbiert. Auch der nicht absorbierbare Rest von 7.7 % bestand nicht ausschließlich aus Grubengas; er besaß einen starken an Petroleum erinnernden Geruch, brannte mit leuchtender Flamme und enthielt hochgegliederte, leicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe.

Verpuffungsversuche ergaben auf 100 Volumen des ursprünglichen Gases:

15.34	Vol. Kohlenstoff (gasförmig gedacht),
126.2	Vol. Wasserstoff,
1.4	Vol. Stickstoff. ³

¹ Auch die wässrige Lösung enthält stets kohlenstoffhaltige Substanzen, wie bereits DE KONINCK und E. DONATH gefunden haben.

² W. HEMPEL, *Gasanalyse* (3. Aufl.), S. 136.

³ Der Stickstoff stammt vermutlich aus der Luft und ist als Verunreinigung zu betrachten.

Betrachtet man den durch Palladium absorbierbaren Teil des Gases als freien Wasserstoff, so bleiben für den an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff $126.2 - 92.3 = 33.9\%$ übrig. Wie man sieht, steht dieser zu den gefundenen 15.34% Kohlenstoffdampf sehr nahe in dem Verhältnis, wie es die gesättigten Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n+2} fordern.

Man wird also die ungefähre Zusammensetzung des mittels Salzsäure aus dem Karbid entwickelten Gases durch folgende Zahlenwerte ausdrücken können:

Wasserstoff	92.3 %
Kohlenwasserstoff	6.3 %
Stickstoff	1.4 %

Der Kohlenwasserstoffrest besaß in diesem Falle die ungefähre Dichte des Pentans, welches 15 Vol. Kohlenstoff und 32 Vol. Wasserstoff zu 6 Vol. verdichtet enthält. Man darf jedoch ohne weiteres annehmen, daß er aus verschiedenen Stoffen zusammengesetzt war.

Eine genaue Analyse der Kohlenwasserstoffe ist schwierig ausführbar, da ihr die qualitative Scheidung der einzelnen Bestandteile vorausgehen muß; es würden dabei auch diejenigen Substanzen zu berücksichtigen sein, welche bei der Auflösung des Karbids im flüssigen oder festen Zustande zur Abscheidung gelangen.¹

6. Das Verhalten des Eisenkarbids in der Wärme.

Während das Eisenkarbid bei dem Erhitzen auf Rotglut nicht verändert wird, schmilzt es in einer Thonretorte, im Stickstoffstrome auf Weißglut erhitzt, zu einem Regulus zusammen. Dabei findet aber eine Abscheidung von Kohle statt, welche die geschmolzene Masse locker bedeckt; die Kohle kann von dem geschmolzenen Metall leicht getrennt werden.

Das bei dem Versuch entstandene Gufseisen war sehr spröde, zeigte einen strahligen Bruch, ähnlich dem Spiegeleisen, war frei von Graphit und ergab einen Kohlenstoffgehalt von 4.36% , also über 2% weniger als das ursprüngliche Karbid. Bei dem Glühen des erhaltenen Regulus wurde nachweislich wieder Eisenkarbid abgesondert.

¹ Diese Substanzen zeigen den nicht unangenehmen Geruch der hochgegliederten Kohlenwasserstoffe; der „knoblauchartige“ Geruch, welchen manche Eisenarten bei dem Auflösen zeigen, ist, wie es scheint, stets auf die Mitwirkung des Schwefels oder Phosphors zurückzuführen.

D. Beurteilung der Natur des Eisenkarbids.

Nachdem die im Werkzeugstahl enthaltene Karbidsubstanz isoliert und hinsichtlich ihrer Eigenschaften sorgfältig studiert worden ist, muß die Frage aufgeworfen werden, wie man sie chemisch zu definieren hat.

Schon anfangs wurde darauf hingewiesen, daß die Substanz außer Eisen und Kohlenstoff noch etwa 1.4 % fremde Bestandteile enthält, welche als Verunreinigungen zu betrachten sind. Für das Mangan muß zugegeben werden, daß es für sich eine kleine Menge Kohlenstoff, vielleicht 0.05—0.1 % in Anspruch nimmt; die übrigen 98.5 % der Masse würden dadurch in ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich beeinflusst sein. Es fragt sich nun, ob diese Substanz im chemischen Sinne ein Gemenge oder eine einheitliche Verbindung darstellt.

Für das Eisenkarbid fehlen die Kriterien, welche man bei anderen krystallisierten Substanzen zur Entscheidung der Frage heranzieht; es scheint nur ein einziges einfaches Mittel anwendbar zu sein, aber dies muß auch eine bestimmte Entscheidung herbeiführen: die fraktionierte Lösung.

Es liegt auf der Hand, daß verschiedene Substanzen, mit einander gemengt, einem Lösungsmittel gegenüber greifbare Unterschiede zeigen werden auch dann, wenn, wie in diesem Falle, die Auflösung mit der völligen Zersetzung einhergeht. Handelt es sich um ein Gemenge, so wird, wie man es bei Legierungen ja häufig beobachtet, der extrahierte Teil eine andere Zusammensetzung zeigen als die ursprüngliche Substanz. Hat man es aber mit einer homogenen Substanz zu thun, so wird, wofern nicht unlösliche Zersetzungsprodukte gebildet werden,¹ die Substanz durch den Lösungsprozeß zwar ihrer Menge nach vermindert, aber in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften nicht verändert werden.

Zur Ausführung dieser Prüfung ist eine Reihe von Parallelversuchen angestellt worden, bei welchen das frisch bereitete Eisenkarbid mit Säuren von verschiedener Konzentration in Berührung war; aus Bequemlichkeit sind wir dabei direkt von dem Stahl ausgegangen, in welchem das Karbid enthalten war.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche.

¹ Daß dies bei dem Eisenkarbid nicht der Fall ist, lehrt, wie S. 47 angeführt wurde, der Augenschein.

Säure	Ausbeute des Stahls an Karbid	Kohlenstoffgehalt des Karbids
4fach Normal-Salzsäure	5 %	6.42 %
2fach Normal-Salzsäure	8 %	6.50 %
$\frac{1}{2}$ fach Normal-Salzsäure	15 %	6.49 %
4fach Normal-Schwefelsäure	12 %	6.71 %
$\frac{1}{2}$ fach Normal-Schwefelsäure	17 %	6.64 %
Normal-Essigsäure ²	19—20 %	6.30 %

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß das Eisenkarbid durch verdünnte Essigsäure am wenigsten zersetzt wird; die isolierte Menge enthielt über 90 % des im Stahl vorhandenen Kohlenstoffs; die Annahme liegt nahe, daß der letztere ausschließlich als Karbid im Stahl enthalten war.

Bei der Einwirkung von 4fach Normal-Salzsäure ist die isolierbare Menge des Karbids auf 5 % des Stahles, d. h. auf 25 % des darin enthaltenen Karbids vermindert worden, ohne daß der Kohlenstoffgehalt sich wesentlich geändert hat; die gefundene Differenz von 0.12 % ist sehr gering und erklärt sich leicht durch präparative resp. analytische Fehler.

Hinsichtlich ihrer Eigenschaften zeigten die bei Zimmertemperatur isolierten Karbidpräparate keinen Unterschied. Ebensowenig tritt eine wesentliche Änderung der Eigenschaften oder der Zusammensetzung des Karbids ein, wenn die Digestion bei höherer

² Die Einwirkung der Normal-Essigsäure auf die 2—3 mm dicken Stahlscheiben dauerte 3 Monate, ohne daß die Wasserstoffentwicklung aufhörte; die Extraktion war unvollendet; die Karbidscheiben enthielten noch einen zusammenhängenden Stahlkern, welcher 50 % der ursprünglichen Masse betrug das analytische Material ist nach dem Trocknen von diesem Kern abgeschabt worden; es ist daher nicht ausgeschlossen, daß es noch eine Spur Stahl enthielt, wodurch der Kohlenstoffgehalt herabgedrückt werden mußte. — 4fach Normal-Essigsäure wirkt noch wesentlich langsamer auf Stahl ein. Nur 33 % desselben waren nach 3monatlicher Einwirkung von der Säure extrahiert worden.

Temperatur, z. B. bei 45° geschieht, wovon wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben.

Man darf aus den angeführten Beobachtungen schließen, daß man es in dem Eisenkarbid mit einer chemisch homogenen Substanz zu thun hat. Hierbei ist freilich keineswegs ausgeschlossen, daß darin noch sehr kleine Mengen kohlenstoffreicher Verunreinigungen enthalten sind, welche sich bemerkbar machen würden, sobald man die Menge des Karbids durch den Lösungsprozeß noch viel weiter, vielleicht auf den hundertsten Teil, herabdrücken wollte. Von diesen kleinen Verunreinigungen glauben wir hier absehen zu dürfen, da sie die Beweiskraft der beschriebenen Versuche nicht beeinflussen würden.

Auch die Karbidrückstände, welche bei der Extraktion mit Schwefelsäure erhalten wurden, stimmen in ihrer Zusammensetzung nahezu mit der vorher erwähnten überein; die Unterschiede gehen ein wenig über die Analysenfehler hinaus; sie würden sich schon eher erklären durch die Schwierigkeit, welche das Auswaschen der Rückstände mit sich bringt; es ist aber auch möglich, daß hier eine von den übrigen angewandten Säuren abweichende Wirkung der Schwefelsäure vorliegt, welche bei der Zersetzung des Karbids doch ein wenig kohlenartige Substanz zur Abscheidung bringt.

Daß das Eisenkarbid eine echte atomistische Verbindung und keine Verbindung nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen ist, ergibt sich ferner aus der wichtigen Thatsache, daß seine Zusammensetzung innerhalb weiter Grenzen unabhängig ist von der Zusammensetzung des Stahls, aus welchem es sich bei der Rotglut abschied. Die früheren Beobachtungen, nach welchen aus Stahl von verschiedenem Kohlenstoffgehalt das gleiche Karbid gewonnen wird, finden in unseren Versuchen eine ausdrückliche Bestätigung. Ein Werkzeugstahl, welcher 0.7% Kohlenstoff enthielt (also etwa halb soviel als der früher angewandte), lieferte bei der Extraktion mit Normal-Salzsäure oder Normal-Schwefelsäure zusammenhängende Karbidscheiben, in welchen die Analyse 6.63% Kohlenstoff ergab; die Verunreinigungen waren gering und bestanden in einer kleinen Menge Kieselsäure und Mangan.

Ein sehr reines Walzeisen, durch Glühen im Acetylen bis zu einem Kohlenstoffgehalt von 0.16% Kohlenstoff karboniert, ergab bei der Extraktion mit Normal-Salzsäure einen Karbidrückstand, welcher nach der Analyse 6.23% Kohlenstoff enthielt; der Unterschied gegen die oben mitgeteilten Zahlen wird genügend erklärt

durch einen Gehalt der Substanz von 1% Kieselsäure und mehreren Prozenten Phosphoreisen. Bei diesen Beispielen schwankt die Konzentration des Kohlenstoffs im Stahl um den achtfachen Betrag, ohne daß ein Einfluß auf die Zusammensetzung des Karbids wahrnehmbar gewesen wäre; das Karbid zeigte vielmehr in allen drei Fällen die gleichen Eigenschaften.

Karbid aus reinem Stahl.

Auch die früheren Angaben, nach welchen in Gufseisen und im geschmiedeten Stahl das gleiche Karbid enthalten ist, erfahren durch unsere erneuten Versuche eine Bestätigung. Da für Manchen die aus einer nachweislich unreinen Substanz gezogenen Schlussfolgerungen vielleicht von geringerem Werte sind, so haben wir mannigfache Schmelzversuche gemacht, bei denen wir von reinem Eisen und reiner Kohle ausgingen.

Das Eisen war als elektrolytisches Eisen von E. MERCK bezogen worden; es war so rein, daß außer den vorhandenen Gasen in kleinen Portionen keine Verunreinigung nachweisbar war; die Kohle wurde aus Acetylen entnommen, welches aus Calciumkarbid und Wasser bereitet worden war.

Das Zusammenschmelzen der in glühenden Röhren durch Überleiten von Acetylen karbonierten Eisenstücke geschah im Strome von Stickstoff in kleinen, etwa 50 ccm fassenden Retorten, welche für den speziellen Zweck von der königlichen Porzellanmanufaktur aus feuerfestem Porzellan hergestellt worden waren; die Masse hielt das Schmelzen von elektrolytischem Eisen ohne Formveränderung aus, sie konnte aber durch eine zu starke Wirkung des Sauerstoffgebläses in Fluß gebracht werden. Die erhaltenen Metallreguli wurden mit der Säge in flache Stücke geschnitten und wie der Stahl extrahiert; die Erscheinungen waren hier ähnlich wie dort, nur mit dem Unterschiede, daß hier die vorhandenen Eisenkrystalle wesentlich gröber waren. Was das Karbid anbelangt, so war die Ausbeute daran im Vergleich zu dem Kohlenstoffgehalt des Eisens relativ gering; sie konnte aber dadurch vermehrt werden, daß die Eisenmasse nach dem Erstarren mehrere Stunden lang auf dunkler Rotglut gehalten wurde. Auch hier scheint dies zur vollständigen Abscheidung des Karbids erforderlich zu sein.

Das bei der Zersetzung des reinen gegossenen Stahls durch verdünnte Salzsäure erhaltene Eisenkarbid stimmte in seinen Haupteigenschaften mit dem aus geschmiedeten Stahl erhaltenen über-

ein; die Analyse ergab darin einen Gehalt an 6.6% Kohlenstoff. Das gleiche Ergebnis wurde gewonnen mit gegossenem Stahl, zu dessen Bereitung sehr reines Walzeisen benutzt wurde; auch hier erwies sich der Kohlenstoffgehalt des daraus erhaltenen Karbids unabhängig von der Konzentration des Kohlenstoffs im Stahl und betrug bei zahlreichen Analysen 6.5—6.6%.

Die beschriebenen zahlreichen aus geglühtem Stahlmaterial gewonnenen Karbidpräparate waren in ihrer äusseren Erscheinung einander sehr ähnlich; sie bestanden stets aus dichten, metallglänzenden Teilchen, welche unter dem Mikroskop den Eindruck einer krystallisierten Substanz machen; niemals konnten daneben poröse nichtglänzende Massen bemerkt werden. Das Eisenkarbid kann als eine metallische Legierung des Eisens betrachtet werden, welche diesem in optischer und magnetischer Hinsicht nahesteht, sich aber schon durch seine grosse Sprödigkeit davon unterscheidet.

Andeutungen von einer zweiten, amorphen, nicht glänzenden Modifikation des Eisenkarbids, wie sie von ARNOLD und READ¹ beobachtet wurde, sind von uns nicht bemerkt worden; für den Fall, dass eine solche Modifikation im Stahl existiert, geht sie vermutlich bei längerem Glühen in den dichten und krystallisierten Zustand über.

Nach den mitgeteilten Versuchen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Eisenkarbid, wie man bereits vielfach annimmt, eine gut definierte chemische Verbindung ist von der Formel Fe_3C , welche 6.66% Kohlenstoff enthalten müsste. Die meisten genaueren hier mitgeteilten Analysen haben Schwankungen von 6.42—6.71% ergeben, d. h. Abweichungen von $\pm 0.2\%$, welche bei einer so zersetzlichen Substanz, wie das Eisenkarbid, nur natürlich sind.

Nur in einer Beziehung sollte sich die Verbindung Fe_3C anders verhalten als das aus dem Stahl isolierte Karbid; sie sollte bei der Zersetzung durch Säuren gemäß dem Schema $\text{Fe}_3\text{C} + 6\text{HCl} = 3\text{FeCl}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ ein Gemenge gleicher Volumina Grubengas und Wasserstoff liefern. Der Grund, weswegen das aus dem Stahl isolierbare Karbid anstatt dessen hochgegliederte, kondensierbare Kohlenwasserstoffe ergibt, bedarf einer näheren Aufklärung. Eine Spezialuntersuchung muss darüber entscheiden, ob der Verlauf der Reaktion der gleiche ist, wenn die metallischen Verunreinigungen des Karbids,

¹ ARNOLD u. READ, l. c.

welche hier vorhanden waren, fehlen. Für diesen Fall liegt die Annahme nahe, daß die Molekularformel einem Multiplum von Fe_3C entspricht, und daß der Kohlenstoff bereits im Karbidmolekül Atomkomplexe bildet, welche zur Erzeugung hochgegliederter Kohlenwasserstoffe führen. In diesem Sinne haben auch bereits DE KONINCK und DONATH auf die Wichtigkeit der Untersuchung dieser Stoffe hingewiesen. Einstweilen erscheint es zweckmäßig, die Formel Fe_3C als den einfachsten Ausdruck für die Verbindung zu benutzen.

Durch MOISSAN's¹ fruchtbare Untersuchungen haben wir kürzlich in dem Mangankarbid Mn_3C eine Substanz kennen gelernt welche sich dem Eisenkarbid direkt an die Seite stellt.

Durch die beschriebenen Versuche sind zahlreiche frühere Beobachtungen bestätigt, und, wie wir glauben, die letzten Zweifel hinsichtlich des Eisenkarbids Fe_3C beseitigt worden.

Sollten noch Bedenken hinsichtlich der krystallischen Beschaffenheit übrig bleiben, so ist daran zu erinnern, daß WEINSCHENK² 1889 das Eisenkarbid in centimeterlangen Krystallen im Meteoreisen von Magura aufgefunden und als Cohenit eingehend beschrieben hat.

Die unumstößliche Erkenntnis, daß im geglühten Stahl eine chemische Verbindung von Eisen und Kohlenstoff von der Zusammensetzung Fe_3C existiert, schließt keineswegs die Existenz anderer Eisenkarbidverbindungen aus; es soll hier vermieden werden, auf dies noch hypothetische Gebiet näher einzugehen. Nur sei bemerkt, daß bei den beschriebenen Versuchen trotz eifrigen Nachforschens nirgends eine Andeutung für die Verbindung Fe_4C bemerkt worden ist. Falls dieselbe besteht, wird man sie im geglühten und langsam gekühlten Stahl sicherlich nicht finden.

Die weiteren Versuche werden sich mit dem gehärteten Stahl beschäftigen. Eine vorläufige Information ergab die Bestätigung der Thatsache, daß im gehärteten Stahl das Eisenkarbid nicht mehr vorhanden, oder seiner Menge nach wenigstens erheblich ver-

¹ MOISSAN, *Compt. rend.* 122, 421. Das schon früher von TROOST und HAUTEFEUILLE beschriebene Mangankarbid liefert mit Säuren in der That ein Gemenge aus Wasserstoff und Grubengas, während das Urkarbid U_2C_3 (*Compt. rend.* 122, 274) wie das Eisenkarbid hochgegliederte Kohlenwasserstoffe ergibt.

² Vergl. *Stahl und Eisen* 1896, 491.

mindert ist. Man ist daher zu der Annahme gezwungen, daß das Eisenkarbid bei heller Rotglut mit dem umgebenden Eisen in chemische Reaktion tritt; dies kann nicht auffallen, da ja, wie oben erwähnt, das erstere durch starkes Erhitzen auch schon für sich in Kohle und kohlenstoffarmes Eisen zerfällt, mithin die Eigenschaften einer dissoziierbaren Substanz besitzt.

Ergebnis der Versuche.

1. Geglühter Stahl ist ein grobes Gemenge von krystallisiertem Eisen und krystallisiertem Kohleneisen.
2. Das Eisenkarbid ist ein chemisches Individuum von der Zusammensetzung F_3C ; es ist dem Mangankarbid Mn_3C an die Seite zu stellen, von welchem es sich durch eine gröfsere Indifferenz gegen Lösungsmittel unterscheidet.
3. Eisenkarbid (die „Karbidkohle“ im Stahl) ist auch in verdünnten Säuren nicht unlöslich.
4. Das Eisenkarbid ist eine dissoziierbare Verbindung, da es durch Wärme in Kohle und kohlenstoffarmes Eisen zerfällt, welches letzteres bei langsamer Abkühlung wieder Karbid absondert.
5. Das Eisenkarbid ist bei heller Rotglut befähigt, mit Eisen in chemische Reaktion zu treten.

Charlottenburg, den 10. Juni 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juli 1896.

Referate.

Die Fortschritte in der Analyse anorganischer Körper im Zeitraum Juli—Dezember 1895.

Bearbeitet von ARTHUR ROSENHEIM.

Mehr wie irgend ein anderer Zweig der wissenschaftlichen Chemie ist die analytische Chemie von den Bedürfnissen der Technik beeinflusst. Nachdem durch die Arbeiten früherer Jahrzehnte einmal die wissenschaftlichen Grundlagen geschaffen und die wichtigsten Methoden auf ihre Genauigkeit geprüft sind, besteht jetzt das Streben hauptsächlich darin, für bestimmte technische Zwecke einzelne Bestimmungsmethoden derartig auszuarbeiten, daß neben der notwendigen Genauigkeit größtmögliche Schnelligkeit erzielt werden kann. Solche Arbeiten können, falls sie nicht auf einen neuen wissenschaftlichen Grundgedanken aufgebaut sind — mögen sie für bestimmte Zwecke auch an und für sich wertvoll sein —, hier, wo es sich um eine gedrängte Übersicht der wissenschaftlichen Fortschritte der analytischen Chemie handelt, nur bibliographische Erwähnung finden.¹

Analyse der Metalloide und ihrer Verbindungen.

Wasserstoff. „Die Bestimmung des Wassers in Handelsproben von Ammonsulfat“, von J. HUGHES (*Chem. News* 72, 6—7).

Zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd hat früher BACH eine sehr verdünnte Lösung von Kaliumbichromat mit Zusatz von Anilin und Oxalsäure empfohlen. L. ILOSVAY VON NAGY ILOVA (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2029 bis 2031) hat statt des Anilins andere Amine angewendet und hat mit ihnen, besonders mit Dimethylanilin, sehr empfindliche Farbenreaktionen erhalten. Es ist bei einer Verdünnung von 5 Millionstel noch gut anwendbar, vorausgesetzt, daß keine salpetrige Säure in der Lösung ist, die die Reaktionen beeinflusst. Im Anschluß daran hat derselbe Verf. die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und salpetriger Säure in verdünnter Lösung aufeinander untersucht und gefunden, daß in sehr verdünnten sauren oder neutralen Lösungen beide Verbindungen nebeneinander sehr lange bestehen können (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2031—2032).

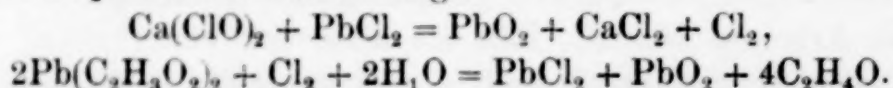
¹ Ebenso sind die in *Dieser Zeitschrift* erschienenen Originalarbeiten unter den einzelnen Rubriken nur bibliographisch angeführt.

Gruppe der Halogene.

Chlor, Brom, Jod. „Zum Nachweis der Halogene in organischen Verbindungen“ löst P. N. RAIKOW (*Chem. Ztg.* 19, 902—903) ein Stückchen festes Silbernitrat in ca. $\frac{1}{2}$ ccm konz. Schwefelsäure und behandelt mit diesem stark oxydierenden Gemisch den zu untersuchenden Körper. A. EDINGER empfiehlt (*Zeitschr. anal. Chem.* 34, 362—368) zum Aufschließen chlorhaltiger organischer, nicht flüchtiger Körper Schmelzen mit einem Gemisch von Natriumkarbonat und Natriumsuperoxyd. M. C. SCHUYTEN erhitzt zur Bestimmung von Jod in organischen Körpern (*Chem. Ztg.* 19, 1143) die mit Kaliumbichromat gemischte Substanz in einem im oberen Teile zur Kapillare ausgezogenen Reagensrohre, läßt das freie Jod in dem kalten Teile des Rohres sich kondensieren und bringt es nach Abschmelzen dieses Teiles entweder direkt zur Wägung oder titriert es. J. WALKER und J. HENDERSON (*Chem. News* 71, 295—296) vereinfachen die CARIUS'sche Halogenbestimmung, indem sie gewogene Mengen Silbernitrat anwenden und den nach dem Erhitzen des Schließrohres verbleibenden Überschufs titrimetrisch bestimmen.

Bestimmung der Halogene in Gemischen ihrer Silbersalze, von F. A. GOOCH und CH. FAIRBANKS (*Diese Zeitschr.* 9, 360—364).

„Zum Nachweis von chlorsaurem Kalk im Chlorkalk“ giebt R. FRESSENIUS (*Zeitschr. anal. Chem.* 34, 434—436) eine Methode an, die weiterer Anwendung fähig ist. Hypochlorite zersetzen Bleiacetat und daraus entstehendes Bleichlorid unter Bildung von PbO_2 nach den Gleichungen



Die längere Zeit mit überschüssigem Bleiacetat stehen gelassene Chlorkalklösung wird von dem Niederschlage abfiltriert, mit Schwefelsäure entbleit und unter Zusatz von Indigolösung mit einigen Tropfen Schwefligsäurelösung versetzt. Ist Chlorat in Lösung, so wird dasselbe dadurch zu Chlor reduziert und die Indigolösung gebleicht. Zur quantitativen Bestimmung des Chlorates wird das Filtrat des Bleiniederschlages durch Natriumkarbonat entbleit, eingedampft und im Kölbchen eines BUNSEN'schen Apparates der Chloratgehalt der Lauge jodometrisch bestimmt.

„Über die quantitative Bestimmung der Perchlorate“, von ALBERT KREIDER (*Diese Zeitschr.* 10, 277—288.)

Fluor. „Über die quantitative Bestimmung des Fluors durch Austreiben desselben als Fluorwasserstoffgas“, von P. JANNASCH und A. RÖTTGEN (*Diese Zeitschr.* 9, 267—273).

Zum Nachweis des Fluors im Wein fällen G. NIVIÈRE und A. HUBERT (*Mon. scient.* [4] 9, 1, 324) in schwach kohlensaurer Lösung mit Calciumchlorid und weisen in den abfiltrierten Kalksalzen durch Mischen mit Kieselsäure Behandlung des Gemisches mit konz. Schwefelsäure und Zersetzung der gebildeten Dämpfe von SiF_4 das Fluor nach.

Gruppe des Sauerstoffes.

Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur. „Zur Bestimmung des Schwefels in Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen“ führt ihn L. CAMPREDON (*Compt. rend.* 120,

1051—1054) durch Behandlung des Metalles mit Salzsäure oder Schwefelsäure in gasförmige Verbindungen über, leitet diese mit Kohlensäure und Wasserstoff gemischt durch eine erhitzte Porzellanröhre und absorbiert den gebildeten Schwefelwasserstoff in schwach saurer Zinkacetatlösung. Das Schwefelzink wird jodometrisch bestimmt. H. F. KELLER und P. MAAS oxydieren zur Schwefelbestimmung in gerösteten Kupfererzen (*Journ. Frankl. Inst.* 139, 286 bis 289) 0.5 g der Substanz durch Schmelzen im Silbertiegel mit 5—6 g Ätzkali und 1 g Natriumsuperoxyd. Ebenso empfiehlt A. EDNIGER zum Aufschließen schwefelhaltiger Körper Schmelzen mit Natriumkarbonat und Natriumsuperoxyd (*Zeitschr. anal. Chem.* 34, 362). G. L. HEATH löst zur Bestimmung von Schwefel in raffiniertem Kupfer (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 17, 814—812) das Metall in Salpetersäure oder Königswasser und fällt nach Entfernung des Kupfers durch Elektrolyse die Schwefelsäure als Baryumsulfat.

„Zum qualitativen Nachweis von schwefliger Säure neben Kohlensäure und Schwefelsäure“ leitet L. GIACOMELLI (*L'Orosi* 18, 155) die bei der Zersetzung der Substanz durch Salzsäure entwickelten Gase in alkalische Chromsäurelösung, säuert diese mit Salzsäure an und weist die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbaryum nach.

„Zum Nachweis von Sulfaten, Sulfiten und Thiosulfaten nebeneinander“ fällt R. GREIG SMITH (*Chem. News.* 72, 39—40) die Lösung mit Chlorbaryum, säuert an, bis Baryumsulfit und Baryumthiosulfat gelöst sind, filtriert vom verbleibenden Baryumsulfat ab und behandelt mit Jodlösung. Dadurch wird Baryumsulfit zu Sulfat oxydiert, Baryumthiosulfat in Tetrathionat verwandelt, das nun im Filtrate durch Bromwasser zu Sulfat oxydiert wird.

„Über die Bestimmung von schwefliger Säure und Schwefelsäure in den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases“, von UNO COLLAN (*Zeitschr. anal. Chem.* 34, 148—158). Die Bestimmung der selenigen Säure durch Kaliumpermanganat von F. A. GOOCH und C. F. CLEMONS (*Diese Zeitschr.* 9, 360—364).

Gruppe des Stickstoffes.

Stickstoff. Argon.

Mit Prüfung der „Kjeldahlschen Bestimmungsmethode des Stickstoffes und der Ausarbeitung verschiedener Modifikationen derselben für bestimmte Zwecke“ beschäftigten sich H. CAUSSE (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 636—642), B. DYER (*Chem. News* 71, 277—278), H. SHERMAN (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 17, 567—576), W. VAN DAM (*Rec. trav. Chim.* 14, 217—226). Über die praktische Ausführung der PELOUZE'schen Methode macht VINCENT EDWARDS (*Chem. News.* 71, 307) eine Mitteilung.

G. DENIGÈS (*Journ. Pharm. Chim.* [6] 2, 289—293) empfiehlt folgende Reagentien auf Nitrite. 1. Eine 1^o/₁₀ige Phenollösung mit 4^o/₁₀ Schwefelsäuregehalt, vermischt mit einer Lösung von 5 g essigsauerm Quecksilber in 100 ccm Wasser giebt mit Nitritlösung eine rote Färbung. 2. Eine Lösung von 2 ccm Anilin, 40 ccm Essigsäure in 58 ccm Wasser giebt mit Nitrit die bekannte Gelbfärbung von Amidoazobenzol, die mit Säuren in Rot übergeht. 3. Eine 1^o/₁₀ige Resorcinlösung mit 10 Tropfen Schwefelsäure versetzt giebt mit einem Gemisch von 2 ccm Schwefelsäure und 4 Tropfen Nitritlösung eine karminrote bis blauviolette Färbung.

„Zur Bestimmung des Argons“ bringt TH. SCHLOESING (*Compt. rend.* 121, 525—528, 604—606) ein gemessenes Volumen, durch Überleiten von Luft überglühendes Kupfer, Kupferoxyd und durch Kalilösung gereinigten atmosphärischen Stickstoffs, in einem vorher evakuierten Röhrensystem wiederholt mit glühenden Magnesiumspähnen und mit Kupferoxyd in Berührung. Das durch die Magnesiumspähne nicht absorbierte Argon wird in eine Messröhre gebracht, der Apparat wiederholt mit Kohlensäure nachgespült und das Argon von den letzten Spuren von Beimengungen durch Behandlung mit Kalilösung und Durchschlagenlassen von elektrischen Funken nach Mischen mit reinem Sauerstoffe befreit. Der überschüssige Sauerstoff wird dann durch Phosphor absorbiert. Zur Prüfung der Methode behandelte Verf. bekannte Gemische von reinem Stickstoff und erhielt folgende Resultate:

Angewandtes Argon ccm	Angewandter Stickstoff ccm	Erhaltenes Argon ccm	Differenz an Argon ccm	Differenz an Argon %
18.138	1395.6	18.008	0.130	0.72
18.155	1409.2	18.083	0.072	0.40
16.936	1288.1	16.809	0.127	0.75

Weitere Versuche zeigten, daß der konstante Verlust von ca. 0.7% auf das Erhitzen des Magnesiumrohres zurückzuführen, jedoch nicht ganz zu vermeiden ist. Eine Reihe von Luftanalysen mit Hilfe dieser Methode ergaben einen Durchschnittswert von 0,941 Volumenprozent Argon. Hieraus berechnet sich die Differenz zwischen dem Gewichte eines Liters atmosphärischen und chemischen Stickstoffes auf 0.0063 g, während RAMSAY und RAYLEIGH direkt 0.0067 g fanden. Endlich ergaben weitere Versuche, daß der Argongehalt der Luft in der Erde geringer ist als der obige Durchschnitt.

Phosphor. „Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der bekannten Citratmethode“ veröffentlicht PAUL WAGNER (*Chem. Ztg.* 19, 1419—1420) genaue wertvolle Vorschriften zur Darstellung der notwendigen Reagenslösungen und Spezialangaben zur Verwendung der Methode bei der Untersuchung von Thomasschlacken. L. DE KONINGH hat die Fehler festgestellt (*Neder. Tidsch. Pharm.* 7, 138—139), die bei den Bestimmungen der Phosphorsäure in Calciumphosphat durch die hierbei notwendige sehr große Menge Citronensäure bedingt werden. Da diese Fehler bei anderen phosphorsäurearmen Materialien sehr wesentlich ins Gewicht fallen, so setzen E. G. RUNYAN und H. W. WILEY (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 17, 513—516) zu Substanzen, die nicht 10% Phosphorsäure enthalten, eingewogene Menge eines phosphorsäurereichen Körpers von genau bekanntem Gehalte hinzu, um dann die bequeme Methode anwenden zu können. Eine weitere unwesentliche Modifikation der Methode giebt G. SANI an (*Staz. sperim. agric. ital.* 28, 275—278). F. BERGAMI (*Journ. Frankl. Inst.* 140, 139—152) prüft die Genauigkeit der Citratmethode und giebt spezielle Arbeitsvorschriften, besonders für ihre Anwendung bei unlöslichen Phosphaten. J. PATTINSON und H. S. PATTINSON beschäftigen sich (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 14, 443—444) mit der Bestimmung der Phosphorsäure in titanhaltigen Eisenerzen. Da diese beiden Säuren

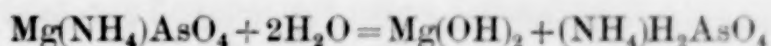
einerseits bekanntlich ein unlösliche komplexe Verbindung bilden, andererseits, wie Verf. feststellen, etwas gelöste Titansäure auch die quantitative Ausfällung der Phosphorsäure durch Molybdänmischung hindert, so setzen Verf. zu der Eisenlösung nach Reduktion zu Ferrosalzen etwas Alaunlösung und fällen durch fraktionierte Behandlung mit Ammoniak, Thonerdephosphat und Titansäure. In diesem Niederschlage soll durch Schmelzen mit Natriumkarbonat Thonerde und Titansäure von der Phosphorsäure getrennt werden.

LINDEMANN und MOTTEN (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 523—533) wollen eine neue titrimetrische Phosphorsäurebestimmung darauf begründen, daß sie das Phosphat als Ammoniummanganphosphat fällen unter Beobachtung zahlreicher Vorsichtsmaßregeln, das Mangan des Niederschlages zu Mangansuperoxyd oxydieren und dieses jodometrisch bestimmen. Wird dann noch eine Korrektur angebracht, so soll die Methode befriedigende Resultate geben.

„Über Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdänmethode“, von H. NEUBAUER (*Diese Zeitschr.* 10, 60—65).

Arsen. „Über den qualitativen Nachweis des Arsens mit Hilfe des durch das Deutsche Arzneibuch vorgeschriebenen Bettendorff'schen Reagens“ stellte J. H. MOBERGER (*Nordisk. pharmac. Tidschr.* [1895], 240) Versuche an und fand die Empfindlichkeitsgrenze bei 0.01 mg As_2O_3 . E. GEISSLER (*Pharm. Centr. H.* 36, 591) hält die Arsenwasserstoffprobe für die schärfste und für die zur Prüfung pharmazeutischer Präparate am besten geeignete Methode. Zur Zerstörung der organischen Substanzen beim Nachweis des Arsens in toxikologischen Fällen empfehlen ISHEWSKI und NIKITIN (*Pharm. Zeitschr. f. Russland* 34, 580) mehrstündiges Kochen mit Schwefelsäure und Kupferoxyd und nachherige Behandlung mit Permanganat zur Beseitigung der entstandenen schwefligen Säure. Zum Nachweise geringer Mengen Arsen hält L. DE KONINGH (*Nederl. Tidschr. Pharm.* 7, 330—331) die bei der Untersuchung von Kupfer schon angewendete Methode der Destillation mit starker Salzsäure und einem großen Überschusse von Eisenchlorid auch bei der Prüfung von Bleizinnlegierung für sehr empfehlenswert.

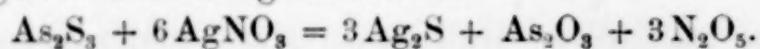
„Über die zu quantitativen gewichtsanalytischen Bestimmungen des Arsens gebräuchlichen Methoden“ haben C. FRIEDHEIM und P. MICHAELIS (*Zeitschr. anal. Chem.* 34, 505—545) sehr eingehende Versuche angestellt, und dabei folgende Resultate erhalten. Die Bestimmung als Magnesiumpyroarsenat läßt sich vorteilhaft und mit größter Genauigkeit im Goochtiiegel vornehmen, nur ist darauf zu achten, daß die Glühtemperatur eine nicht zu hohe ist — ein viertelstündiges Glühen auf einen Sechsbrenner ist vollständig ausreichend — da sich sonst arsenige Säure und Sauerstoff verflüchtigen. Es ist nicht angängig, bei der Verwendung von Filtern die arsensaure Ammonmagnesia abzuspielen, eizudampfen und den Rückstand zu glühen. Hierbei tritt infolge der Einwirkung des Wassers nach der Gleichung



eine Zersetzung und durch diese bedingt ein Arsenverlust beim Glühen ein. Ebenso wenig erhält man beim direkten Veraschen des Filters unter Zusatz von Salpetersäure genaue Resultate, da trotzdem eine teilweise Reduktion der am Filter haftenden Teilchen nicht zu vermeiden ist. Bessere Ergebnisse wurden bei Anwendung von Filtern nur erzielt, wenn die Hauptmenge des getrock-

neten Niederschlages im Rosetiegel im Sauerstoffstrom erhitzt und die an dem Filter anhaftenden Teilchen mit verdünnter Salpetersäure in einen zweiten Tiegel gelöst, dort eingetrocknet und vorsichtig verglüht wurden. — Auch für die Bestimmung des Arsens als Trisulfid ist der Goochtiegel mit Vorteil anzuwenden; doch werden nach dieser Methode überhaupt keine genauen Resultate erhalten, da selbst nach längerer Extraktion mit Schwefelkohlenstoff die Verbindung, wie die Verf. nachweisen, mehr Schwefel enthält als der Formel As_2S_3 entspricht. Derselbe ist wahrscheinlich als Schwefelwasserstoff gebunden. Demgemäß kann natürlich auch die von CLASSEN und LUDWIG angegebene indirekte Methode der Oxydation durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd und Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure keine genauen Ergebnisse liefern. Ebenso ist die Methode von MOHR: Lösen des Trisulfides in Ammoniak, Eindampfen auf dem Wasserbade und Wägen des Glührückstandes zu verwerfen. Bei der Oxydation des Arsen-trisulfides mittels Salpetersäure und Bestimmung der gebildeten Arsensäure durch Magnesiamischung ist zur Entfernung des stets in den Niederschlag eingehenden basischen Sulfates eine doppelte Fällung notwendig. Die Oxydation des Arsen-trisulfides mittels Salpetersäure und die direkte Bestimmung der gebildeten Arsensäure nach BÄCKSTRÖM entbehrt der genügenden Sicherheit. In Bezug auf die Fällung von arseniger Säure durch Schwefelwasserstoff machen die Verf. darauf aufmerksam, daß As_2O_3 in alkalischer Lösung sich leicht oxydiert, während eine Lösung in KHCO_3 selbst in der Hitze noch beständig ist. Die Angabe ROSE's daß As_2S_3 in schwefelwasserstoffhaltigem Wasser etwas löslich sei, wurde nicht bestätigt; daher erwies es sich als unnötig, den Überschuss des Schwefelwasserstoffs durch Kohlensäure zu vertreiben.

Eine neue Bestimmungsmethode des Arsens, besonders bei Anwesenheit geringer Mengen desselben rührt von A. CARNOT (*Compt. rend.* 121, 20—22) her. Das gefällte Schwefelarsen wird in verdünntem Ammoniak gelöst, wobei der überschüssige Schwefel auf dem Filter verbleibt, die Lösung wird mit Silbernitrat versetzt, das folgende Umsetzung hervorruft



Die Lösung wird abfiltriert, in der Siedehitze mit ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxyd behandelt, wodurch alle arsenige Säure zu Arsensäure oxydiert werden soll, mit Salpetersäure angesäuert und nach Abfiltrieren des hierbei eventuell ausgefallenen Chlorsilbers mit einer salpetersauren Wismutlösung versetzt. Durch Neutralisation mit Ammoniak und Kochen wird nunmehr ein Gemisch von Wismuthydrat und Wismutarsenit gefällt, das abfiltriert und dann mit 1 Teil Salpetersäure 1.33 und 14 Teilen Wasser gekocht wird, wobei eine Verbindung $\text{As}_2\text{O}_5\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ quantitativ zurückbleibt. Dieselbe (enthaltend 21.067 % As, 32.303 % As_2O_5) wird auf gewogenem Filter gesammelt und bei 110° getrocknet. Zur maßanalytischen Bestimmung der arsenigen Säure mit Kaliumpermanganat versetzt man nach L. VANINO (*Zeitschr. analyt. Chem.* 34, 426—431) die Lösung derselben bei 70° mit Schwefelsäure und einem Überschuß von Permanganat, den man alsbald mit genau eingestelltem Wasserstoffsuperoxyd zurücktitriert.

Zur Trennung des Arsens von anderen Elementen empfehlen C. FRIEDHEIM und P. MICHAELIS (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1414—1422) eine Umgestaltung der bekannten Methode der Destillation mit Eisenchlorür, indem sie die arsen-

haltigen Körper unter Zusatz von Methylalkohol im Salzsäurestrom destillieren. Das Arsen geht als Arsensäureester in die mit konz. Salpetersäure beschickte Vorlage über, wo es weiterhin zu Arsensäure oxydiert und als Magnesiumammoniumarseniat gefällt wird. Die anderen Bestandteile bleiben im Destillationskolben zurück und können, nach vollständiger Vertreibung des zugesetzten Methylalkohols, leicht in der üblichen Weise bestimmt werden. Erprobt wurde diese Methode, die weiterer Anwendung fähig ist, zunächst zur Trennung der Arsensäure von Molybdänsäure und Vanadinsäure, und wurden hierbei sehr gute Resultate erzielt. Dagegen konnte eine quantitative Trennung von Wolframsäure nicht durchgeführt werden und wurde deswegen in Arsenwolframatenerseits das Gesamtgewicht beider Säuren durch Glühen des mit Quecksilberoxydulnitrat erhaltenen Niederschlages unter Zusatz bekannter Mengen Natriumwolframat ermittelt, andererseits den Wolframsäuregehalt durch Verglühen des Quecksilberoxydulniederschlages ohne Zusatz von Natriumwolframat festgestellt.

„Trennungen des Arsens von Blei, Eisen, und Kupfer im Chlorwasserstoffstrom“ haben P. JANNASCH und F. SCHMIDT (*Diese Zeitschr.* 9, 274—282) beschrieben.

Antimon. O. BRUNCK (*Zeitschr. anal. Chem.* 34, 171—174) prüft die Glühbeständigkeit des Antimontetroxydes und findet, daß dasselbe selbst bei stärkster Rotglut nicht verflüchtigt wird, wenn man im offenen Tiegel glüht oder durch Asbestunterlagen den Zutritt reduzierender Flammengase ausschließt, daß aber bei Aufserachtlassung dieser Mafsregeln ein Verlust durch Bildung und Verflüchtigung von antimoniger Säure eintritt.

„Über die Trennung des Antimons von Blei und Kupfer in einem mit Brom beladenen Kohlensäurestrom“ haben P. JANNASCH und C. ROSE (*Diese Zeitschr.* 9, 194—204) gearbeitet.

Vanadin, Niob, Tantal. „Über die mafsanalytische Bestimmung der Vanadinsäure“ (C. FRIEDHEIM und H. EULER) siehe weiter unten unter „Molybdän“.

Gruppe der Kohlenstoffe.

Kohlenstoff. „Eine praktische Methode der Kohlenstoffbestimmung in Eisen“ von PEIPERS (*Oester. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* 34, 477—478) beruht auf einer rein empirischen kolorimetrischen Prüfung.

„Die Fällung und gewichtsanalytische Bestimmung des Kohlendioxydes“ von F. A. GOOCH und J. K. PHELPS (*Diese Zeitschr.* 9, 356—359).

„Über die Bestimmung des Cyans in technischen Cyanidlaugen“ hat J. C. CLENELL (*Chem. News.* 71, 274—276; 72, 227—229), „Über offizinelle Blausäurebestimmungen“ C. GLÜCKSMANN (*Pharm. Post.* 28, 209—213, 393—396, 409—411) gearbeitet.

„Zum Nachweiss von Kaliumcyanat neben Kaliumcyanid“ zerstört E. A. SCHNEIDER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1540—1541) das letztere durch Einleiten von Kohlensäure, fällt die Lösung mit Alkohol und weist ein Filtrat durch Zusatz von Kobaltacetat das Cyanat nach, das mit dem Reagens eine intensive Blaufärbung ergiebt.

Silicium. W. MICHAELIS (*Chem. Ztg.* 19, 1422—1423, 2002) will zur „Trennung der löslichen Kieselsäure von Quarz“ die Mischung mit 10 %iger Natronz. anorg. Chem. XIII.

lauge auf dem Wasserbade digerieren. G. LUNGE zieht zu diesem Zwecke (*Zeitschr. angew. Chem.* 1895, 593) das bisher übliche Auskochen mit verdünnter Sodalösung vor.

Titan, Zirkonium, Thorium. Das zur kolorimetrischen Titanbestimmung nach WELLER zu verwendende Wasserstoffsuperoxyd muß, wie W. F. HILLEBRAND anführt (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 17, 718—719), vollständig frei von Fluor sein, da sonst die Gelbfärbung stark abgeschwächt erscheint.

Bor. „Zum qualitativen Nachweis der Borsäure“ empfehlen A. VILLIERS und M. FAYELLE (*Journ. Pharm. Chim.* [6] 2, 241—244) die Substanz mit Schwefelsäure und Methylalkohol zu destillieren und das Destillat anzuzünden, statt wie meistens geschieht, direkt die mit Schwefelsäure und Alkohol übergossene Substanz anzubrennen.

H. JAY und DUPASQUIER (*Compt. rend.* 121, 260—262) fangen „zur quantitativen Borsäurebestimmung“ das in einen eigens konstruierten Apparate erhaltene methylalkoholische Destillat in Normalkalilauge auf und bestimmen acidimetrisch den Borsäuregehalt. Gegen die Ausführung dieser Titration macht L. BARTHE (*Journ. Pharm. Chim.* [6] 2, 345—347) unter Verweisung auf seine eigenen früheren Versuche (*Diese Zeitschr.* 6, 344 Ref.) Einwendungen.

G. JÖRGENSEN (*Pharm. Cent. H.* 36, 545) hat gefunden, daß „die Wirksamkeit der Borsäure auf Indikatoren“ durch Zusatz von Glycerin oder Mannit sehr verstärkt wird und macht hiervon zur titrimetrischen Bestimmung der Borsäure in der Lebensmittelanalyse Anwendung.

Analyse der Metalle und ihre Verbindungen.

Alkalimetalle.

Kalium. Nach A. L. WINTON (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 17, 453—456) ist es ratsam, bei der Fällung des Kaliums als Platinchloriddoppelsalz diese Fällung in verdünnter Lösung vorzunehmen, da die aus konz. Lösung nach den Angaben von FRESENIUS gefällten Kristalle Einschlüsse enthalten und demnach bei der Bestimmung auf gewogenem Filter zu hohe Werte ergeben. Nach L. L. de KONINGH ergibt (*Chem. Ztg.* 19, 901—902) die Bestimmung des Gesamtchlorgehaltes der Chlorplatinate die genauesten Werte bei Kalium, Ammoniak- und Platinbestimmungen. Das Chloroplatinat wird in üblicher Weise filtriert und ausgewaschen, in Wasser gelöst und dann mit ameisensaurem Kalk erwärmt, wobei das Platin vollkommen abgeschieden und die komplexe Verbindung, in der nur ein Teil der Chlors fällbar ist, zersetzt wird. Die Lösung wird alsdann mit Calciumkarbonat neutralisiert, filtriert und dann mit neutraler Silberlösung titriert. Bestimmung des Kaliums als Perchlorat von C. A. KREIDER (*Diese Zeitschr.* 9, 343—348). Die Bestimmung der Alkalisalze in feuerfesten Thonen von A. CAMERON (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 14, 427—428).

Erdalkalimetalle.

L. DE KONINGH (*Nederl. Tijdsch. Pharm.* 7, 257) behandelt BaSO_4 haltig bleifreie Körper mit konz. Schwefelsäure, filtriert durch ein Asbestfilter, wäscht mit konz. Schwefelsäure nach und fällt durch Verdünnen mit Wasser das in der konz. Lösung leicht lösliche Bariumsulfat aus.

F. BLOCH (*Böhm. Zeitschr. f. Zuck.-Ind.* 19, 435—437) prüft und empfiehlt die titrimetrische Bestimmung der Kalksalze in den Sationen, A. JOLLES (*Forsch.-Berichte über Lebensmittel* 2, 234—235) empfiehlt die HEMPEL'sche titrimetrische Bestimmung des Kalkes im Wasser.

„Zur Trennung des Calciums von Barium und Strontium“ behandelt DUPASQUIER (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 628) die Lösungen der Salze mit einer Mischung von weinsaurem Alkali und Ammonsulfat, wobei das Calcium in Tartrat übergeht, während Barium und Strontium als Sulfat verbleibt. Durch Einwirkung verdünnter Salzsäure wird alsdann die Trennung herbeigeführt.

Dritte Gruppe der Metalle.

Aluminium. H. LASNE (*Compt. rend.* 121, 63—66) veröffentlicht eine Methode zur Bestimmung des Aluminiums in Phosphaten. Unter Zusatz eines Überschusses von Alkaliphosphat wird das Aluminium unter Beobachtung bestimmter Konzentrationsverhältnisse wiederholt gefällt, so daß ein homogenes Thonerdephosphat erhalten wird, aus dessen Gewicht der Aluminiumgehalt sich direkt berechnen läßt.

„Nachweis von Alaun im Wein“ von GEORGES (*Journ. Pharm. Chim.* [6] 2, 22—26).

Zink. G. C. STONE (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 17, 473—477) empfiehlt ein sehr unverständliches mit mehrfachen Korrekturen zu versehenes Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Zinks in Lösungen, die nach Entfernung der anderen Metalle der Eisengruppe noch Mangan enthalten. Titriert wird mit einer Ferrocyankaliumlösung; als Indikator dient unter Anwendung der Tüpfreaktionen eine Kobaltnitratlösung; H. NISSENSON und B. NEUMANN (*Chem. Ztg.* 19, 1624—1626) machen eingehende Angaben über die zweckmäßigste Ausführung der SCHAFFNER'schen Zinktitration mittels Schwefelnatriumlösung zu technischen Zwecken.

Chrom. N. TARUGI (*Gazz. chim.* 25, 2, 248—251) weist auf die Schwierigkeit des Nachweises von Chrom neben Arsenitrioxyd hin, wenn Chromate neben Arseniten in Lösung sind, da hierbei unlösliche Chromarseniate ausfallen. H. SANTER (*Stahl und Eisen* 15, 870) schmilzt zur technischen Chrombestimmung in Chromerzen und Ferrochrom die gepulverten Massen mit Natriumsuperoxyd und bestimmt den Chromatgehalt der Schmelzen titrimetrisch.

Mangan. P. JANNASCH und E. v. CLOEDT trennen (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 994—998) Mangan von Quecksilber durch Fällung des ersteren in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsüberoxyd. In derselben Weise wird die Trennung von Mangan und Silber herbeigeführt. P. JANNASCH und H. KAMMERER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1407—1409.)

Eisen. „Eine neue Vorschrift zur qualitativen Trennung der Metalle der Eisengruppe“ giebt C. L. HARE (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 17, 537—539). Eisenoxyd, Chromoxyd und Thonerde werden durch Ammoniak gefällt, im Filtrat, Mangan, Zink, Nickel und Kobalt durch Schwefelammonium niedergeschlagen. Aus erstem Niederschlag wird zuerst Thonerde durch Kochen mit Natronlauge extrahiert, dann Chromoxyd durch Kochen mit Natriumsuperoxyd in Chromat übergeführt. Aus den Sulfiden werden durch verdünnte Salzsäure Zink und Mangan heraus-

gelöst, die zurückbleibenden Kobalt- und Nickelsulfide in Königswasser gelöst und aus der eingedampften mit Natronlauge und Weinsäure versetzten Lösung Kobaltsulfid durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Eisenoxyd wird zur Trennung von Beryllium aus einer verdünnten Lösung der Chloride durch Nitroso- β -naphtol nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte ausgefällt. (E. A. ATKINSON und E. F. SMITH. *Journ. Amer. Chem. Soc.* 17, 688—689.)

Zur Prüfung des in der quantitativen Analyse gefällten Eisenoxydes auf geringe Mengen Chrom behandelt L. GIACOMELLI (*L'Orosi* 18, 48—49) den getrockneten Eisenoxydniederschlag mit verdünnter Salpetersäure und chlorsaurem Kali, fällt aus der Lösung das Eisen wieder mit Ammoniak und prüft ein Filtrat auf Chromat.

Über Vereinbarung einheitlicher Untersuchungsmethoden für Stahl und Eisen: H. WEDDING (*Stahl und Eisen* 1895, 988—993.) H. v. JÜPTNER (*Oester. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* 43, 575—576.)

Nickel. THOMAS MOORE hat schon früher eine titrimetrische Bestimmung des Nickels darauf basiert, daß eine ammoniakalische Nickellösung durch Cyankalium sofort in Doppelcyanid übergeführt wird, und daß ein Überschufs mit dem als Indikator zugesetzten Cupriferrrocyanid reagiert. An Stelle dieses Indikators, der mancherlei Unzuträglichkeiten mit sich bringt, schlägt Verfasser jetzt (*Chem. News.* 72, 92—93) Jodsilber vor, das durch Cyankalium erst gelöst wird, wenn alles Nickel in Doppelcyanid übergeführt ist, und beschreibt eingehend die Arbeitsweise.

Trennung von Nickel und Wismut von P. JANNASCH und E. ROSE. (*Diese Zeitschr.* 9, 194—204.)

Kobalt. M. ILINSKI (*Chem. Ztg.* 19, 1421) empfiehlt gegenüber einigen Bemerkungen von FRESENIUS den Nachweis des Kobalts mit Nitroso- β -naphtol.

P. JANNASCH und H. KAMMERER trennen Wismut und Kobalt in ammoniakalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1407—1409), P. JANNASCH und E. ROSE (*Diese Zeitschr.* 9, 194—204) im brombeladenen Kohlensäurestrom.

Uran. „Zur Bestimmung des Urans in Phosphorsäure und Arsensäure enthaltenden Erzen“ empfehlen R. FRESENIUS und E. HINTZ den folgenden Analysengang (*Zeitschr. anal. Chem.* 34, 437—439). Nach Abscheidung der Kieselsäure wird Kupfer, Eisen und Uran in schwach salzsaurer Lösung durch Kaliumferrocyanid gefällt und die Lösung mit Chlornatrium gesättigt, wodurch der Uranniederschlag zum Absetzen gebracht wird und gut filtrierbar wird. Der mit verdünnter Chlornatriumlösung ausgewaschene Niederschlag wird nunmehr durch Kochen mit Ätzkali in die Hydroxyde übergeführt, durch Auswaschen mit Ammoniak und chlorammoniumhaltigem Wasser vom Blutlaugensalze befreit und in Salzsäure gelöst. Aus dieser nunmehr Phosphor und Arsensäure freien Lösung wird zuerst Eisen mit Ammoniak und Ammonkarbonat, dann Kupfer durch Schwefelwasserstoff und dann Uran durch Ammoniak gefällt. Letzterer Niederschlag wird durch Glühen und Ur_3O_8 übergeführt und gewogen.

Vierte Gruppe der Metalle.

Silber. P. JANNASCH und H. KAMMERER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1407—1409) trennen Silber und Mangan in ammoniakalischer Lösung durch

Wasserstoffsuperoxyd, wobei Mangan als Mangansuperoxyd zuerst silberfrei ausfällt.

„Über einige Silber- und Goldbestimmungen in Kupfer und Kupferstein auf trockenem und halbtrockenem Wege“ berichtet E. A. SMITH (*Chem. News.* 72, 76—78), über „Bestimmungen beider Metalle in Eisen und Stahl“ H. N. WARREN (*Chem. News.* 72, 100—101).

Blei. „Über die quantitative Bestimmung des Bleies“, insbesondere die elektrolytische Fällung und die Behandlung mit Bromwasser und Alkali vergl. die Untersuchung von A. KREICHGAUER (*Diese Zeitschr.* 9, 89—125).

„Eine Vergleichung der verschiedenen Methoden zur quantitativen Trennung von Blei und Wismut durch O. STEEN (*Zeitschr. angew. Chem.* (1895) 530—535) ergab, daß nur die folgenden brauchbare Resultate liefern: 1. Das Verfahren von ROSE, bei welchem aus hinlänglich salzsaurer Lösung das Blei als Sulfat und dann das Wismut als Oxychlorid ausgefällt wird. 2. Die Methode von H. LÖWE: Ausfällung des Wismuts als basisches Nitrat und darauf folgende Fällung des Bleies als Sulfat oder Sulfid. 3. Das Verfahren von JANNASCH beruht auf der verschiedenen Flüchtigkeit der beiden Metalle im Bromdampf.

P. JANNASCH und E. v. CLOEDT (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 994—996) trennen Blei von Quecksilber in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd; P. JANNASCH und F. SCHMITT (*Diese Zeitschr.* 9, 274—282) Blei von Arsen durch Behandlung der Substanzen im Chlorwasserstoffstrom und P. JANNASCH und E. ROSE (*Diese Zeitschr.* 9, 194—204) Blei von Antimon und Zinn durch Behandlung in dem mit Brom beladenen Kohlensäurestrom.

„Zur quantitativen Analyse des Bleiglanzes“ oxydieren P. JANNASCH und H. KAMMERER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1409—1411) das feingepulverte Mineral durch aufeinanderfolgende Behandlung mit konz. Salpetersäure und Brom, lösen das Sulfat in konz. Salzsäure und fällen durch Einfließenlassen der Lösung in ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd das Blei als gelbroten kristallinen Niederschlag, der durch Glühen in Bleioxyd übergeht. Im Filtrat werden Schwefelsäure und die geringen Verunreinigungen des Bleiglanzes bestimmt.

H. ECKENROTH (*Pharm. Ztg.* 40, 528—529) macht einige Verbesserungen in der von MOHR empfohlenen Methode der Bleiglanzanalyse: „Lösung in Salzsäure und Ausfällung des Bleis als Schwamm durch metallisches Zink“.

L. DE KONINGH (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* 7, 213—215) und H. NISSENSON und B. NEUMANN (*Chem. Ztg.* 19, 1141—1143) veröffentlichen zahlreiche Bemerkungen und Beobachtungen über die Analyse technischer Bleiarten.

Quecksilber. Versuche von C. v. USLAR (*Zeitschr. anal. Chem.* 34, 391—413) „über die Trennung des Quecksilbers von den Metallen der Arsen- und Kupfergruppe“ zeigen, daß die Fällung des Chlorürs mittels phosphoriger Säure nach ROSE, sowohl in salzsaurer wie in salpetersaurer Lösung neben Kupfer, Kadmium, Arsen und Antimon, quantitative Resultate ergibt, während eine vollständige Trennung von Blei nur in Salpetersäure gelingt und vom Wismut auf jeden Fall beträchtliche Mengen mit niedergerissen werden. In letzterem Falle wird der Niederschlag mit Kaliumchlorat und Salzsäure gelöst, durch Schwefelwasserstoff gefällt und der Niederschlag nach POLSTORFF und BÜLOW mit Kaliumsulfid und Kaliumhydroxyd digeriert, wobei das Quecksilbersulfid in Lösung geht. Neben Zinn wird durch phosphorige Säure nie eine quantitative Ab-

scheidung des Quecksilberchlorürs herbeigeführt, da Zinntetrachlorid stets wieder oxydierend wirkt.

P. JANNASCH und E. v. CLOEDT trennen Quecksilber von Mangan, Blei, Wismut durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 994—996.)

„Zur Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber bei Gegenwart organischer Substanzen“ zerstören ISHEWSKI und RADSWIZKI (*Pharm. Zeitschr. f. Russland* 34, 563—564) die letzteren durch Kochen mit konz. Schwefelsäure, elektrolysieren die Lösung mit einer Goldstiftkathode, treiben aus dem gebildeten Amalgam das Quecksilber durch Erhitzen aus und machen es als Jodid durch Verreiben mit Jod sichtbar.

„Zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Quecksilber im Harn“ fällt A. JOLLES (*Monatsh. Chem.* 16, 684—692) das Metall aus dem stark salzsauren Harn durch Zinnchlorürlösung bei 70—80° in Gegenwart von körnigem durch Magnesia gefälltem Golde aus. Es bildet sich Goldamalgam, das bei der quantitativen Bestimmung des Quecksilbers vorsichtig getrocknet, gewogen und nach dem Glühen zurückgewogen wird.

Wismut. P. JANNASCH und H. KAMMERER trennen (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1407—1409) Wismut vom Kobalt durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung; P. JANNASCH und E. ROSE (*Diese Zeitschr.* 9, 194 bis 204) dieselben beiden Metalle sowie Wismut und Nickel in einem mit Brom beladenen Kohlensäurestrom. Trennung von Blei und Quecksilber siehe unter diesen Metallen.

Kupfer. H. NISSENSON und B. NEUMANN (*Chem. Ztg.* 19, 1591—1592) ersetzen dem Vorschlage von VORTMANN und ORLOWSKI folgend, den Schwefelwasserstoff bei der Kupferfällung durch Natriumhyposulfid, das aus der salzsauren Lösung Kupfersulfid mit Schwefel gemischt ausfällt, während Blei und Kadmium in Lösung bleiben und Arsen und Antimon nur teilweise mitfallen. Der Kupferniederschlag wird durch Glühen in der Muffe in Oxyd übergeführt, wobei das beigemengte Arsen und wenig Antimon — größere Mengen des letzteren werden vor der Fällung des Kupfers durch Verdünnung der sauren Metallauflösung mit Wasser entfernt — sich verflüchtigen. Wismut fällt zwar nach dieser Methode mit Kupfer zusammen aus, kommt aber meist bei den Analysen von Kupfererzen und Legierungen nicht in Betracht.

Low (*Berg-Hüttenm. Ztg.* (1895) 174—175) giebt eine „Beschreibung der bekannten Jodidprobe der Kupferbestimmung“, L. SOSTEGNI (*Staz. sperim. agric. ital.* 28, 167—180) prüft einige „Bestimmungsmethoden des Kupfers“. Beide Arbeiten enthalten nichts wesentlich Neues.

P. JANNASCH und E. ROSE (*Diese Zeitschr.* 9, 194—204) trennen Kupfer von Antimon, sowie Kupfer und Zinn in dem mit Brom beladenen Kohlensäurestrom, P. JANNASCH und F. SCHMITT (*Diese Zeitschr.* 9, 274—282) Kupfer und Arsen sowie Kupfer und Zinn im Salzsäurestrome.

Kadmium. „Zur qualitativen Trennung des Kadmiums von Kupfer“ versetzt A. S. CUSHMAN (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 17, 389—393 und *Zeitschr. anal. Chem.* 34, 368—372) ca. 2 ccm der zu untersuchenden Lösung mit Salzsäure und 20 ccm gesättigter Kochsalzlösung. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt nur das Kupfer aus, während Kadmium als Natriumdoppelchlorid in Lösung bleibt und erst beim Verdünnen des mit Schwefelwasserstoff gesättigten Filtrates in Sulfid übergeht.

Fünfte Gruppe der Metalle.

Arsen, Antimon. Siehe Metalloide, Gruppe des Stickstoffes.

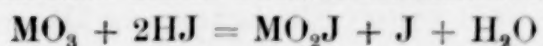
Zinn. „Trennung von Eisen im Chlorwasserstrom.“ P. JANNASCH und F. SCHMITT (*Diese Zeitschr.* 9, 274—282).

Trennung von Blei und Kupfer siehe unter diesen Metallen.

„Zur Analyse von Weißblech“ von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1895) 429—431).

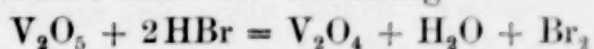
Gold siehe unter „Silber“.

Molybdän. Die von DEBRAY angegebene und von PECHARD wieder aufgenommene „Trennung und Bestimmung der Molybdänsäure durch Verflüchtigung im Chlorwasserstoffstrom“ ist nach Versuchen von C. FRIEDHEIM und H. EULER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2061—2067) nicht anwendbar, wenn ein Metall zugegen ist, dessen Chlorid bei niedriger Temperatur schmilzt, da dieses dann Molybdänsäure zurückhält. Die Fällung des Molybdäns als Sulfid hatte bisher den Nachteil, daß die Überführung desselben in das wägbare Trioxyd durch oxydierende Säuren, besonders bei Bearbeitung etwas größerer Mengen mit Unbequemlichkeiten verbunden war. Verfasser erhalten genaue Resultate, wenn sie das feuchte Filter im gewogenen Tiegel bei 100° trocknen, dann vorsichtig bei bedecktem Tiegel erhitzen, bis keine Kohlenwasserstoffe mehr weggehen und schließlich unter allmählicher Steigerung der Temperatur das Sulfid so ohne Säurezusatz in Trioxyd überführen. — Wesentlich bequemer noch ist eine titrimetrische Methode, die auf der schon von MAURO und DANESI beobachteten Reduktion der Molybdänsäure durch Jodwasserstoffsäure

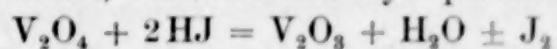


beruht. Verfasser bringen in den Kolben eines Bunsen'schen Apparates auf 0.2—0.3 g des zu untersuchenden Molybdates 0.5—0.75 g Jodkalium, füllen zu $\frac{2}{3}$ mit Salzsäure 1.12 an, wärmen zuerst längere Zeit langsam an und halten dann kurze Zeit, bis kein Jod mehr frei wird, im Sieden. Das in die mit Jodkaliumlösung beschickte Vorlage übergetriebene Jod wird mit Thiosulfat titriert.

Hieraus leiten dann dieselben Verfasser eine sehr bequeme „Bestimmungsmethode der Molybdänsäure und Vanadinsäure“ nebeneinander ab. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2067—2073.) Vanadinsäure wird wie HOLVERSCHEID gezeigt hat, durch Bromwasserstoffsäure nach der Gleichung



reduziert, während Molybdänsäure keine Reduktion erleidet. Durch Jodwasserstoffsäure, die nach der oben angeführten Gleichung auf Molybdänsäure reagiert, wird nun, falls man statt durch Salzsäure durch syrupöse Phosphorsäure das zugesetzte Jodkalium zersetzt, das Vanadindioxyd quantitativ nach der Gleichung



weiter reduziert. Verf. destillieren demgemäß die Verbindung von Molybdän- und Vanadinsäure zunächst mit Bromkalium und Salzsäuren, ermitteln das übergegangene Jod und damit den Vanadinsäuregehalt, versetzen hierauf die abgekühlte blaue Lösung mit 1—2 ccm syrupöser Phosphorsäure und destillieren wiederum. Von den zur Titration des nunmehr übergegangenen Jods verbrauchten Kubikcentimetern Thiosulfatlösung wird die Anzahl der zuerst gebrauchten abgezogen und der Gehalt an Molybdänsäure aus dem Reste berechnet. Diese Methode, die weiterer Anwendung fähig ist, ist weit bequemer als die gewichtsanalytische Bestimmung beider Säuren nebeneinander. —

Reduktion der Vanadinsäure durch schweflige Säure oder Methylalkohol in saurer Lösung, Fällung des Molybdäns durch Schwefelwasserstoff, Bestimmung der Vanadinsäure im Filtrat nach Reoxydation durch Eindampfen und Verglühen oder durch Fällern mit Quecksilberniträt und Verglühen, — die allerdings auch nach den Versuchen der Verf. genaue Resultate ergibt.

Platin. Über den Einfluss einiger Platinmetalle auf die Richtigkeit der bei den Goldinquantationsproben erzielten Resultate. E. PRIWOZNIK (*Oestr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* 43, 272—275).

Allgemeine Methoden der Analyse.

Maßanalyse. E. P. PERMANN und W. JOHN (*Chem. News.* 71, 296) empfehlen als Urmaß für die Alkalimetrie Borax und als Indikator Methylorange. H. DROOP RICHMOND (*Chem. News.* 72, 5—6) rät, den Borax durch halbstündiges Erhitzen in der Muffe vor dem Gebrauch zu entwässern und die Methylorange aus Alkohol umzukristallisieren. A. BORNTÄGER (*Zeitschr. anal. Chem.* 34, 431—432) hält das vielfach empfohlene Kaliumtetroxalat als Urtiter-substanz für nicht geeignet, da es Wasser enthält, das bei 128° weggeht, und infolgedessen leicht verwittern kann.

Gasanalyse. G. CAVALLERO (*Deutsch. med. Wochenschr.* 21, 548—550) beschreibt ein neues Azotometer, O. BLEIER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2423—2427) Gasbüretten mit automatischer Abmessung für leicht- und schwerlösliche Gase.

Elektrolyse. Vergl. die „Fortschritte der quantitativen Elektroanalyse“.

Spektralanalyse. A. DE GRAMONT (*Compt. rend.* 121, 121—123, *Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 945—947) bringt Stückchen von Mineralien oder festen Salzen auf die Pole einer Induktionsrolle, die mit einem Kondensator verbunden ist und erhält so Funken, die im Spektralapparat die Linien aller im Mineral enthaltenen Elemente in großer Klarheit zeigen.

„Eine neue Methode der quantitativen Spektralanalyse“ von G. und H. KRÜSS. (*Diese Zeitschr.* 10, 31—43.)

Reagentien und Apparate.

R. SCHIFF und N. TARUGI arbeiten ihre früheren Angaben (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2437—2439) „über den Ersatz von Schwefelwasserstoff in der qualitativen Analyse durch Thioessigsäure“ weiter aus. Sie machen Angaben über die Darstellung des Reagenzes, über seine Anwendung in der Toxikologie und über sein Verhalten gegen verschiedene Salzlösungen (*Gazz. chim.* 25, I. 269—273. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1204—1206. *Gazz. chim.* 25, I. 341—352.)

Der Ersatz des Schwefelammoniums durch Ammoniumthioacetat hat sich dagegen nicht bewährt, da die betreffenden Thioacetate zu sehr schwer löslich sind. N. TARUGI benutzt daher (*L. Orosi* 18, 227—230) zur Fällung der Schwefelammoniumgruppe Ammoniumferricyanid und hat für dieses Reagens einen Gang ausgearbeitet.

F. OETTEL (*Chem. Ztg.* 19, 1384) giebt einige Modifikationen an Büretten an. J. BREDT und W. POSTH (*Lieb. Ann.* 285, 385—386) beschreiben neue zweckmäßige Absorptionsapparate für die Elementaranalyse. P. LIECHTI (*Zeitschr. anal. Chem.* 34, 169—170) konstruierte einen Apparat zur Abmessung kleiner Quecksilbermengen bei der KJELDAHRSchen Stickstoffbestimmung. J. C. BOOT (*Chem. Ztg.* 19, 1683) beschreibt eine neue Pipette für Handels- und Fabriklaboratorien.

Beiträge zur Kenntnis der Dissoziation in Lösungen.

Von

W. S. HENDRIXSON.¹

(Vorläufige Mitteilung.)

Als Schüler von Professor W. NERNST in Göttingen habe ich es im Sommersemester 1895 unternommen, auf seine Anregung hin die Untersuchungen über „die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln“² weiter fortzusetzen.

Im Laufe dieser Untersuchungen hat NERNST gezeigt, daß das Gesetz von BERTHELOT und JUNGFLIEß³: „Beim Schütteln einer Substanz mit zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln verteilt sie sich zwischen denselben derart, daß die Konzentration der einen Lösung zur Konzentration der anderen Lösung in einem konstanten Verhältnis steht, welches unabhängig ist von der relativen Masse beider Flüssigkeiten“ — nur dann Gültigkeit behält, wenn die Molekulargewichte in beiden Lösungsmitteln gleich sind und wenn die Molekulargewichte in den Lösungen sich mit der Konzentration nicht verändern. Die Schlusfolgerungen, zu welchen NERNST bei seinen Untersuchungen über die Verteilung von Benzoësäure und Salicylsäure zwischen Wasser und Benzol gelangte, sind folgende:

1. Besitzt der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln gleiche Molekulargröße, so kommt ihm ein von der Konzentration unabhängiger Teilungskoeffizient zu und umgekehrt.

2. Besteht der gelöste Stoff aus Molekülen verschiedener Größe und Zusammensetzung, so gilt der erste Satz für jede beliebig herausgegriffene Gattung von Molekülen.

¹ Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 110.

³ *Ann. Chem. Phys.* [4] 26, 396. Vergl. auch AULICH, *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 105.

3. Kommt dem gelösten Stoffe im zweiten Lösungsmittel also etwa die doppelte Molekulargröße zu, wie im ersten, so ist $\frac{c_1^2}{c_2}$ von der Konzentration unabhängig, wobei c_1 und c_2 die Konzentration in beiden Lösungsmitteln bezeichnen.

NERNST hat dann weiter der Anschauung Ausdruck gegeben, daß die Regeln, nach welchen die Verteilung einer Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln erfolgt, genau analog sind den Gesetzen, welche die Absorption der Gase durch Flüssigkeiten beherrschen, und daß sie direkt aus dem HENRY'schen, von VAN'T HOFF modifizierten Gesetze abgeleitet werden können.

Wie bekannt wird der Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln durch die Temperatur beeinflusst. Die vorliegende Abhandlung verfolgt nun das Ziel, die molekularen Verhältnisse gewisser Säuren, welche in Lösung teilweise dissoziiert sind, klar zu legen, mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur, und, wenn möglich, mit einiger Genauigkeit die Dissoziationswärme beim Übergang bimolekularer in einfache Moleküle zu bestimmen.

Die bei der Untersuchung eingeschlagene Methode ist folgende:

In einen Kolben von ungefähr 700 ccm Inhalt, in den ein in $\frac{1}{10}^\circ$ eingeteilter Thermometer eingeschliffen war, wurden nach einander gewogene Mengen der betreffenden Säure mit je 200 g Wasser und Benzol resp. Wasser und Chloroform geschüttelt. Die angewandte Benzoë- und Salicylsäure waren die besten Handelsprodukte. Sie wurden aus Wasser umkrystallisiert und die Reinheit durch den Schmelzpunkt kontrolliert. Das angewandte Benzol war ein reines thiophenfreies Produkt von SCHUCHARDT und zeigte den Schmelzpunkt 5.5° . Das Chloroform war das nach der Pharmakopoe reinste Material und ergab, mit Wasser geschüttelt, keine saure Reaktion des letzteren. Das die Lösung enthaltene Fläschchen wurde in ein Wasserbad gestellt, welches eine 1° höhere Temperatur besaß, als der Versuch verlangte, wenn diese Temperatur über der Temperatur des Untersuchungsraumes lag. Wenn dagegen die Versuchstemperatur unter derjenigen des Versuchsraumes lag, war die Temperatur des Wasserbades um 1° niedriger als erstere. Das Fläschchen wurde leicht geschüttelt, bis die Temperatur der Lösung den gewünschten Grad erreicht hatte. Dann wurde kurze Zeit heftig geschüttelt, so daß der Inhalt eine milchige Konsistenz annahm. Dies Schütteln wurde 6—8 mal wiederholt, wodurch ein Gleich-

gewichtszustand erreicht wurde, wie viele Versuche zeigten. Das Kölbchen wurde nun in das Bad zurückgebracht, auf der Versuchstemperatur erhalten und so lange in Ruhe gelassen, bis die beiden Flüssigkeiten sich vollkommen getrennt hatten.

Mit einer besonders konstruierten Pipette¹ wurden dann 50 ccm der wässerigen Lösungen abgenommen und mit einer Lösung von Baryumhydroxyd, deren Stärke durch abgewogene Mengen der Säuren vorher genau bestimmt war, mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Der Unterschied zwischen beiden Bestimmungen betrug meistens nicht mehr als einige 100stel ccm der Baryumhydroxydlösung. Dieser Unterschied war also so klein, daß er wohl vollkommen den Versuchsfehlern bei der Titration zugeschrieben werden konnte, und es wurde auch in der Folge die zweite Bestimmung bei den Versuchen unterlassen.

Daß ein Gleichgewichtszustand schnell und vollkommen bei dem oben beschriebenen Schütteln erreicht wird, ist schon in früheren Abhandlungen durch viele besondere Versuche bestätigt worden. Folgender mag als Beispiel gelten:

Eine gewogene Menge von Benzoësäure wurde mit je 200 g Wasser und Benzol bei 15° geschüttelt und zweimal 50 ccm der wässerigen Lösung titriert. Die verbrauchte Säure und das Wasser wurden ersetzt und nach erneutem Schütteln zwei neue Bestimmungen bei 25° ausgeführt. Die Versuche wurden wiederholt, indem jedesmal die Säure und das Wasser, welche bei den vorhergehenden Versuchen verbraucht waren, ersetzt wurden. Wenn c_1 den Gehalt der Säure in der wässerigen Lösung angiebt, und c_2 denjenigen in Benzol, so ergab $c_1/\sqrt{c_2}$ bei 15° 0.1254 und 0.1260, bei 25° 0.1376 und 0.1383, welche Resultate so nahe übereinstimmen, daß die kleinen Unterschiede wohl auf die unvermeidlichen Irrtümer bei den vielen Wägungen und Titrationen zurückzuführen sind.

Unten sind verschiedene Beobachtungsreihen angegeben, welche in unserem Laboratorium ausgeführt wurden. Andere Versuchsreihen, die schon vor einiger Zeit im Anfang der Untersuchung unternommen wurden, stimmen im ganzen mit diesen überein, doch ergaben spätere Bestimmungen, daß sie nicht ganz zuverlässig sind, da das angewandte Wasser nicht frei von Kohlensäure und der ein-

¹ ROLOFF, *Zeitschr. phys. Chem.* (1895) 17, 329 (Fig. 3).

gehaltene Temperaturunterschied von 15° und 25° nicht genügend groß war. Der Einfluss der Kohlensäure ist bei diesen Titrationen, bei welchen $\frac{1}{50} - \frac{1}{100}$ Normal-Baryumhydroxydlösung angewandt wird, sehr groß.

Bei den weiter unten folgenden Bestimmungen wurde fast absolut kohlensäurefreies Wasser verwandt. Um in 50 ccm dieses Wassers eine bemerkbare Trübung zu erzielen, war 0.1 ccm der $\frac{1}{100}$ Normal-lösung von Baryumhydroxyd notwendig, also weniger als 1% des Ganzen, und diese Korrektur wurde bei den Bestimmungen in Rechnung gezogen. Direkte Bestimmungen zeigten, dass solche Korrekturen bei Gegenwart großer Mengen von Kohlensäure im Wasser nicht zulässig sind, da solches Wasser sehr viel weniger Alkali braucht, um eine deutliche Trübung zu erzielen, wenn es vorher mit Chloroform oder Benzol geschüttelt wurde.

Für die Berechnung der Tabellen gelten folgende Zeichen:

- c_1 giebt die Konzentration der wässrigen Lösung an;
- c_2 die des anderen Lösungsmittels;
- m den elektrolytischen Dissoziationsgrad im Wasser;
- d die elektrolytische Dissoziationskonstante;
- k den Verteilungskoeffizienten der einfachen Moleküle zwischen Wasser und dem anderen Lösungsmittel;
- m_1 die Konzentration der einfachen Moleküle in Benzol oder Chloroform;
- K den Dissoziationskoeffizienten der Doppelmoleküle in einfache Moleküle, in Benzol oder Chloroform.

Der elektrolytische Dissoziationsgrad (m) ist, wie bekannt, unabhängig von der Konzentration und ist ausgedrückt durch die OSTWALD'sche Gleichung:

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = d,$$

wo v das Volum des Wassers bedeutet, in welchem 1 Grammmolekül der Substanz gelöst ist. Aus dieser Gleichung leiten wir ab:

$$m = \frac{dv}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4}{d \cdot v}} - 1 \right),$$

wo d die elektrolytische Dissoziationskonstante ist, welche nach den OSTWALD'schen Bestimmungen den Wert 0.000060 für Benzoësäure und 0.00102 für Salicylsäure hat. Um die Größe von k und daraus den Wert von K zu bestimmen, setzen wir nach dem Gesetz der Massenwirkung:

$$(1) \quad K \left[\left(c_2 - c_1 \frac{(1-m)}{k} \right) \right] = \left[c_1 \frac{(1-m)}{k} \right]^2 \quad \text{oder} \quad K = \frac{[c_1 (1-m)]^2}{c_2 k^2 - c_1 (1-m) k}$$

für eine verdünnte Lösung (Beispiel No. 1), und weiter

$$(2) \quad K \left[\left(C_2 - C_1 \frac{(1-m)}{k} \right) \right] = \left[\left(C_1 \frac{(1-m)}{k} \right) \right]^2 \quad \text{oder} \quad K = \frac{[C_1 (1-m)]^2}{C_2 k^2 - C_1 (1-m) k},$$

wo C_1, C_2 die bezüglichen Konzentrationen in konzentrierten Lösungen bedeuten (Beispiel 7 in Tabelle I).

Was auch immer die Größe von K sein mag, so ist genügend bewiesen, daß dieser Wert für alle Konzentrationen konstant ist und daher die zweiten Glieder der Gleichungen 1 und 2 unter einander gleich sind und also k bestimmt werden kann. Hieraus läßt sich die Konzentration der einfachen Moleküle (m_1) in Benzol nach der Gleichung:

$$\frac{c_1 (1-m)}{m_1} = k$$

berechnen, und daraus der Wert von K nach dem obigen Ausdruck, welcher vereinfacht

$$K = \frac{m_1^2}{c_2 - m_1}$$

ergibt.

Wie gut die Versuchsergebnisse mit der Theorie übereinstimmen, ergibt sich aus folgenden Tabellen. Bei jedem Versuch wurden je 200 g der beiden Lösungsmittel angewandt und die Bestimmung, wie oben angegeben, ausgeführt.

I.

Verteilung der Benzoësäure zwischen Wasser und Benzol bei 10°.

c_1	c_2	Mol.-Vol.	m	$c_1(1-m)$	m_1	$c_2 - m_1$	$\frac{m_1^2}{c_2 - m_1}$
0.0429	0.1449	569	0.169	0.0357	0.0510	0.0939	0.0277
0.0562	0.2380	434	0.149	0.0474	0.0677	0.1703	0.0269
0.0823	0.4726	296	0.125	0.0720	0.1029	0.3697	0.0286
0.1124	0.8843	217	0.104	0.1007	0.1439	0.7404	0.0279
0.1780	2.1777	137	0.0866	0.1626	0.2323	1.9454	0.0277
0.2430	4.0544	100.4	0.0747	0.2249	0.3213	3.7331	0.0276
0.2817	5.4851	86.6	0.0695	0.2621	0.3743	5.1108	0.0274

$$k = 0.700.$$

II.

Verteilung der Benzoëssäure zwischen Wasser und Benzol bei 40°.

c_1	c_2	Mol.- Vol.	m	$c_1(1-m)$	m_1	c_2-m_1	$\frac{m_1^2}{c_2-m_1}$
0.0476	0.1427	512	0.1607	0.0400	0.0839	0.0588	0.120
0.0807	0.3273	302	0.1258	0.0704	0.1476	0.1797	0.121
0.1674	1.1479	146	0.0888	0.1525	0.3197	0.8282	0.122
0.2309	2.0537	106	0.0767	0.2132	0.4470	1.6067	0.124
0.3430	4.2821	71	0.0632	0.3214	0.6738	3.6083	0.125
0.4079	6.1083	59.8	0.0579	0.3843	0.8056	5.3027	0.122
0.4625	7.8333	52.8	0.0547	0.4372	0.9165	6.9168	0.121

$$k=0.477.$$

III.

Verteilung der Benzoëssäure zwischen Wasser und Chloroform bei 10°.

0.0416	0.1830	586	0.1707	0.0345	0.0611	0.1219	0.0307
0.0537	0.3036	464	0.1516	0.0456	0.0808	0.2228	0.0293
0.0654	0.4339	373	0.1385	0.0563	0.0998	0.3341	0.0298
0.0619	0.3941	394	0.1424	0.0530	0.0941	0.3001	0.0295
0.2113	4.1859	115	0.0796	0.1945	0.3448	3.8411	0.0309
0.2109	4.1869	116	0.0800	0.1938	0.3436	3.8433	0.0307

$$k=0.564.$$

IV.

Verteilung der Benzoëssäure zwischen Wasser und Chloroform bei 40°.

0.0516	0.1760	473	0.1548	0.0436	0.0986	0.0774	0.125
0.0655	0.2648	373	0.1385	0.0565	0.1278	0.1370	0.120
0.0863	0.4118	283	0.1220	0.0757	0.1712	0.2406	0.122
0.1770	1.3921	138	0.0869	0.1616	0.3656	1.0265	0.130
0.3106	4.0870	78.5	0.0660	0.2901	0.6563	3.4307	0.126

$$k=0.442.$$

V.

Verteilung der Salicylsäure zwischen Wasser und Benzol bei 10°.

0.0529	0.0782	522	0.510	0.0260	0.0695	0.0087	0.555
0.0754	0.1311	366	0.452	0.0413	0.1104	0.0207	0.589
0.2400	0.8319	115	0.289	0.1706	0.4561	0.3758	0.554
0.2584	0.9427	107	0.280	0.1861	0.4976	0.4451	0.556

$$k=0.374.$$

VI.

Verteilung der Salicylsäure zwischen Wasser und Benzol bei 40°.

c_1	c_2	Mol.- Vol.	m	$c_1(1-m)$	m_1	c_2-m_1	$\frac{m_1^2}{c_2-m_1}$
0.0520	0.0800	530	0.513	0.0254	0.0760	0.0040	1.44
0.0767	0.1369	360	0.450	0.0422	0.1263	0.0106	1.50
0.1438	0.3298	191	0.355	0.0928	0.2778	0.0520	1.48
0.2440	0.7079	113	0.287	0.1740	0.5209	0.1870	1.45
0.3126	1.0330	86	0.250	0.2331	0.6979	0.3351	1.45
0.4028	1.5250	68.5	0.232	0.3094	0.9263	0.5987	1.44

$$k=0.334.$$

VII.

Verteilung der Salicylsäure zwischen Wasser und Chloroform bei 10°.

0.0587	0.0884	470	0.493	0.0298	0.0627	0.0257	0.153
0.0915	0.1893	302	0.422	0.0539	0.1114	0.0779	0.159
0.2344	1.1281	118	0.291	0.1662	0.3500	0.7781	0.157
0.2458	1.2393	112	0.286	0.1755	0.3695	0.8698	0.157
0.2472	1.2538	111.6	0.285	0.1768	0.3722	0.8816	0.157

$$k=0.475.$$

VIII.

Verteilung der Salicylsäure zwischen Wasser und Chloroform bei 40°.

0.0671	0.0950	411	0.471	0.0355	0.0826	0.0124	0.550
0.0981	0.1660	281.3	0.411	0.0518	0.1344	0.0316	0.572
0.1637	0.3551	168.6	0.337	0.1085	0.2523	0.1028	0.619
0.2517	0.7018	109.6	0.283	0.1805	0.4198	0.2820	0.625
0.3179	1.0595	86.8	0.256	0.2365	0.5500	0.5095	0.593
0.3641	1.3925	75.8	0.242	0.2760	0.6419	0.7506	0.549
0.5374	2.7775	51.3	0.204	0.4278	0.9949	1.7826	0.555
0.6106	3.5140	45.2	0.192	0.4934	1.1474	2.3666	0.556

$$k=0.430.$$

Es läßt sich nun wenigstens annäherungsweise die Dissoziationswärme der beiden Säuren beim Übergang aus den doppelten in einfache Moleküle bestimmen gemäß der Formel:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{q}{2} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ oder } g = 2 \ln \frac{K_2}{K_1} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^1$$

wo q die (negative) Dissoziationswärme eines Grammmoleküls, \ln der natürliche Logarithmus, und T_1 und T_2 die absoluten Temperaturen bedeuten.

Indem wir die Durchschnittswerte für K in Tabelle I und II nehmen, erhalten wir für die Dissoziation der Benzoësäure in Benzol 8710.

Aus Tabelle III und IV in Chloroform 8360. In gleicher Weise finden wir aus Tabelle V und VI für die Salicylsäure in Benzol 5630, und aus Tabelle VII und VIII in Chloroform 7680.

Obgleich wir für unsere Resultate keinen sehr hohen Grad von Genauigkeit zur Zeit beanspruchen können, so hoffen wir doch, daß die Methode derart verbesserungsfähig ist, daß die betreffenden Werte mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen sein werden. Um zu untersuchen, ob diese Zahlen durch das direkte Experiment bestätigt würden, wurde eine konzentrierte Lösung von Benzoësäure in Benzol in einer abgeschlossenen Pipette in ein Kalorimeter gebracht, welches eine bekannte Menge von reinem Benzol enthält; nachdem die Temperatur beider Lösungen die gleiche war, liefs man die konzentrierte Säurelösung einfließen und sich mit dem Benzol mischen, wobei die Temperaturänderung durch einen BECKMANN'schen Thermometer bestimmt wurde. Es konnte eine bemerkbare Erniedrigung der Temperatur beobachtet werden, die ungefähr dem obigen Wert entspricht, indessen ist diese Temperaturänderung so klein, und die unvermeidlichen Einflüsse der äufseren Temperatur zu groß, so daß die Resultate dieses Experimentes nur als annähernde angenommen werden können. Ich hoffe indessen, dieselben unter günstigeren Bedingungen wiederholen zu können und werde darüber in einer späteren Abhandlung berichten.

Beachtenswert ist, daß die Wärmeabsorption beim Zerfall der Doppel-Moleküle verhältnismäfsig bedeutend ist.

Es sei mir noch gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Professor W. NERNST für seine vielfachen wertvollen Ratschläge bei den Vorversuchen dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

¹ NERNST, *Theoretische Chemie*, S. 517.

Iowa College, Grinnel Iowa.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1896.

Neubestimmung des Atomgewichtes von Magnesium.

Von

T. W. RICHARDS und H. G. PARKER.¹

Mit 3 Figuren im Text.

Die Resultate der bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Magnesiums sind so weit auseinander gehend, daß der heute als Atomgewicht angenommene Wert kaum als sicher feststehend gelten kann. Es wird kaum nötig sein, alle früher veröffentlichten Arbeiten in den Einzelheiten durchzugehen, da viele derselben schon vor mehr als 40 Jahren ausgeführt sind, zu einer Zeit also, wo die quantitativen Methoden die heutige Genauigkeit noch nicht erreichen konnten. Doch mag die folgende Zusammenstellung der angewandten Methoden und der gewonnenen Resultate einen klaren Überblick über die ganze Sachlage geben.

Frühere Atomgewichtsbestimmungen des Magnesiums.²

Synthese des Sulfats durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Oxyd:

BERZELIUS, 1826 (<i>ERDMANN'S Journ. pr. Chem.</i> [1850] 50, 392)	25.3
SVANBERG und NORDENFELDT, 1848 (<i>ERDMANN'S Journ. pr. Chem.</i> [1848] 45, 473)	24.72
BAHR, 1852 (<i>ERDMANN'S Journ. pr. Chem.</i> [1852] 56, 489)	24.77
MARIGNAC, 1884 (<i>Ann. Chim. Phys.</i> [1884] [6] 1, 289)	24.37

Bestimmung der Schwefelsäure im Sulfat:

GAY LUSSAC, 1820 (<i>Ann. Chim. Phys.</i> [1820] 13, 308)	23.62
SCHEERER, 1846 (<i>Pogg. Ann.</i> [1846] 69, 535)	24.16
SCHEERER, 1847 (spätere Korrektur) (<i>Pogg. Ann.</i> [1847] 70, 407)	24.21

Überführung des Sulfats in das Oxyd:

JACQUELAIN, 1851 (<i>Ann. Chim. Phys.</i> [1851] [3] 32, 195)	24.4
--	------

¹ Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE. Gleichzeitig im *Proc. Amer. Acad.* veröffentlicht.

² Wir verdanken Herrn F. W. CLARKE die meisten der obigen Angaben.

Überführung des Oxalats in das Oxyd:

SVANBERG und NORDENFELDT, 1848 (*ERDMANN's Journ. pr. Chem.*
[1848] 45, 4 24.72

Bestimmung des Chlors im Magnesiumchlorid:

DUMAS, 1859 (*Ann. Chim. Phys.* [1859] [3] 55, 129 24.6

Überführung des Karbonats in das Oxyd:

MARCHAND und SCHEERER, 1850 (*ERDMANN's Journ. pr. Chem.*
[1850] 50, 409 24.03
SCHEERER, 1858 (spätere Korrektur) (*Lieb. Ann.* [1858] 110, 236 24.00

Überführung des Metalls in das Oxyd:

BURTON und VORCE, 1890 (*Amer. chem. Journ.* [1890] 12, 219 24.287

Es ergibt sich, daß, abgesehen von den Zahlen, welche bei Fällung des Magnesiumsulfats mit Chlorbaryum und der Bestimmung des Chlors im Chlormagnesium durch Fällung mit Silbernitrat gefunden wurden, alle Methoden auf der Wägung von Magnesiumoxyd beruhen. Alle diese Resultate sind nun durchaus unzuverlässig, wie T. W. RICHARDS und E. F. ROGERS¹ in ihrer Abhandlung über den Einschluss von Gasen durch die Oxyde gewisser Metalle bei Darstellung derselben durch Erhitzen ihrer Salze gezeigt haben. Diese Fehlerquelle ist so komplizierter Natur, daß es aussichtslos sein würde, die früheren Atomgewichtsbestimmungen des Magnesiums einer diesbezüglichen Korrektur zu unterziehen, denn der Betrag an eingeschlossenem Gase hängt in weitem Mafse von der Art und der Intensität des Erhitzens ab.

Bezüglich der durch Bestimmung der Schwefelsäure im Magnesiumsulfat erhaltenen Resultate brauchen wir nur auf den Fehler hinzuweisen, welcher sich aus dem Einschluss der verschiedenen in der Lösung befindlichen Salze durch das gefällte Baryumsulfat ergibt. Dieser Fehler wurde auch von SCHEERER erkannt, und er unterzog seine Bestimmungen nachträglich einer Korrektur, doch verdient eine solche nachträgliche Verbesserung nur wenig Vertrauen, wie wir später zeigen werden.

Bei den Versuchen von DUMAS hat sich jedenfalls Magnesiumoxychlorid gebildet und er selbst scheint auch von der Genauigkeit seiner Resultate nicht ganz überzeugt gewesen zu sein. Nach unseren Versuchen wenigstens ist es unmöglich, daß man nach seiner Methode oxydfreies Magnesiumchlorid erhält.

¹ Diese Zeitschr. 6, 80 R.

Vorversuche.

Da wir bei früheren Versuchen weitgehende Erfahrungen bezüglich des Einschlusses von Salzen, die beim Fällen des Baryumsulfats in der Lösung zugegen sind, gewonnen hatten, glaubten wir, daß GAY LUSSAC's und SCHEERER's Methode der Fällung von Magnesiumsulfat mit Chlorbaryum wohl mit Erfolg angewandt werden könnte, wenn man nachträglich die nötigen Korrekturen für die eingeschlossenen Salze in Rechnung bringt. Wir fanden früher, daß die Konzentration der Lösung und die Art und Weise des Hinzufügens der Fällungslösung einen großen Einfluß auf die Menge der eingeschlossenen Salze hatte. Es war daher wahrscheinlich, daß beim Arbeiten in sehr verdünnter Lösung und bei sehr langsamem Hinzufügen des Magnesiumsulfats zur Chlorbaryumlösung der Einschluss von Chlorbaryum verhältnismäßig bedeutend sein würde, während der Niederschlag dann andererseits frei von Magnesium sein sollte. Mehrere Versuche wurden zur Feststellung dieser Annahme ausgeführt, aber in allen Fällen fanden wir, daß, ungeachtet der angewandten Vorsichtsmaßregeln, auch eine große Menge von Magnesium mit dem Baryumsulfat ausfiel. Die Menge des mitgerissenen Chlorbaryums bestimmten wir nach früheren Versuchen in der Weise, daß der Niederschlag nach dem Wägen mit Soda geschmolzen, das so gebildete Chlornatrium ausgewaschen und das Chlor mit Silbernitrat gefällt, gewogen und auf Chlorbaryum umgerechnet wurde. Der gefundene Betrag ist dann von dem Gewicht des Baryumsulfats abzuziehen. Wir erhielten in dieser Weise gute Resultate, doch liefs sich dasselbe in diesem Falle nicht anwenden, da das Baryumsulfat neben Baryumchlorid auch Chlormagnesium enthielt und das Verhältnis, in welchem beide Salze zugegen waren, konnten wir leider in keiner Weise mit einer für Atomgewichtsbestimmungen erforderlichen Genauigkeit bestimmen.

Wir überlegten nun, ob und wie sich durch Bestimmung des Chlors im Magnesiumchlorid zufriedenstellende Resultate gewinnen lassen würden. Der große Nachteil dieser Methode ist die außerordentliche Schwierigkeit, reines, wasserfreies Chlormagnesium darzustellen. Die gewöhnlich angewandte Methode, dasselbe durch Erhitzen des Doppelchlorids von Ammonium und Magnesium zu erhalten, wurde verschiedentlich versucht, aber immer hatte sich eine gewisse Menge von Oxychlorid gebildet. Da Indikatoren keine scharfe Reaktion geben, wenn Magnesiumsalze zugegen sind, so konnte die

fehlende Salzsäure nicht durch nachherige Titration mit einer sehr verdünnten Säure bis zur neutralen Reaktion ersetzt werden.

Es ist also zunächst erforderlich, eine vollkommen einwandfreie Methode zur Darstellung eines vollständig oxydfreien Chlor-magnesiums aufzufinden.

Der Versuch wurde in der Weise modifiziert, daß die Erhitzung des Doppelsalzes in einem sorgfältig verdeckten Platintiegel im Salzsäurestrom, anstatt in Luft ausgeführt wurde. Daß auch unter diesen Umständen eine beträchtliche Menge von Oxychlorid gebildet wurde, war leicht nachzuweisen, wenn man das erhaltene Produkt in Wasser löste, wobei das Oxychlorid ungelöst zurückblieb. In 2 oder 3 Fällen war indessen die Menge des Oxychlorids verhältnismäßig gering und wir hatten deshalb Hoffnung, bei Einhaltung der richtigen Bedingungen, das Chlorid in reinem Zustande zu erhalten. Eine andere Reihe von Versuchen wurde daher mit einem veränderten Apparat ausgeführt. Die Entfernung des Chlorammoniums ging in einer Verbrennungsröhre vor sich und die Zahl der Waschflaschen wurde derartig vermehrt, daß die Salzsäure möglichst trocken war. Die Temperatur wurde langsam erhöht, um zunächst das Doppelchlorid absolut wasserfrei zu erhalten, bevor die Sublimation des Chlorammoniums begann. In dieser Weise erhielten wir bessere Resultate. Bei 2 oder 3 Versuchen, die unter ungewöhnlich günstigen Bedingungen ausgeführt waren, gab das entstandene Chlorid eine vollkommen klare Lösung, und es scheint daher möglich, bei Anwendung eines raschen, absolut wasserfreien Salzsäurestromes wirklich oxydfreies Magnesiumchlorid zu gewinnen.

Wenn nun auch diese Bedingung erfüllt werden konnte, so blieb noch eine andere Schwierigkeit zu überwinden. Denn selbst, wenn das Chlormagnesium in der Verbrennungsröhre absolut frei von Wasser und Oxychlorid erhalten werden konnte, so blieb noch die schwierige Aufgabe, das Salz zur Wägung zu bringen, ohne es der Einwirkung äußerer Einflüsse auszusetzen. Beim einfachen Überführen des Schiffchens in ein Wägefläschchen nach dem Abkühlen mußte das Salz eine beträchtliche Menge von Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, wie schnell auch immer diese Operation ausgeführt würde. Man darf das Salz dann nicht nochmals erhitzen, da die anhaftende Feuchtigkeit auf das Chlorid einwirkt und unter Freiwerden von Salzsäure etwas Oxychlorid gebildet wird. Nimmt man das Schiffchen aus der Verbrennungsröhre, während es noch heiß ist, und läßt es in einem Wägefläschchen abkühlen, so wird man zu dem

gleichen Resultat gelangen. DUMAS hat dieselben Schwierigkeiten beim Arbeiten nach dieser Methode gehabt und er bemühte sich, denselben in der Weise aus dem Wege zu gehen, daß er das Schiffchen aus der Erhitzungsröhre in die Wägeröhre überführte, als es nur teilweise abgekühlt war; wie seine Resultate aber beweisen, hatte auch hierbei die Luftfeuchtigkeit unter Bildung von Oxychlorid eingewirkt und die Genauigkeit seiner Bestimmungen darunter bedenklich gelitten. Wir vermieden diese Fehlerquellen, indem wir einen Apparat anwandten, welchen der eine¹ von uns beim Trocknen von Strontiumbromid benutzt hatte, und veränderten denselben in der Weise, daß das Schiffchen direkt aus der Verbrennungsröhre in das Wägefläschchen übergeführt werden konnte, ohne auch nur einen Augenblick mit der Luft in Berührung zu kommen. Um dies zu erreichen, wurde die Hartglasröhre an einem Ende in die weitere Trocken- oder Abkühlungsröhre hineingeschliffen, welche das Wägefläschchen enthielt. Diese Trockenröhre hatte an einer Seite eine Erweiterung, in welcher der Stopfen des Wägeröhrchens ruhte. Man konnte so das Schiffchen direkt aus der Erhitzungsröhre in das Wägefläschchen überführen und den Stopfen desselben nachher durch ein geeignetes Stäbchen an seine Stelle bringen. Diese Anordnung wurde mit gutem Erfolg bei einer früher veröffentlichten Atomgewichtsbestimmung des Zinks² benutzt. Ein Blick auf beifolgende Zeichnung wird den Apparat verständlich machen.

Der Trockenapparat für die Salzsäure bestand aus zwei Türmen, welche aus mit Glasperlen gefüllten Kugeln zusammengesetzt waren. Über die Perlen tropfte aus einem kleinen Reservoir langsam konz. Schwefelsäure und floß dann in geeignete Behälter am Grunde der Türme. Der ganze Apparat war nur aus Glas konstruiert mit eingeschliffenen oder angeschmolzenen Verbindungsröhren. Die Glaschliffe wurden mit syrupöser Phosphorsäure gedichtet (MORLEY). Das durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf konzentrierte Salzsäure erhaltene Salzsäuregas ging durch Waschflaschen, die konz. Schwefelsäure enthielten, dann durch die obenbeschriebenen Türme, weiter durch eine mit Phosphorpentoxyd gefüllte Röhre und schließlich durch den Erhitzungsapparat. Ferner war eine Anordnung getroffen, daß absolut trockene Luft, die durch eine gleiche

¹ RICHARDS, *Diese Zeitschr.* 8, 264.

² RICHARDS und ROGERS, *Diese Zeitschr.* 10, 1.

Reihe von Trockenapparaten ging, eingeleitet werden konnte. Vermittelt Glashähnen konnte dann entweder die trockene Salzsäure oder die trockene Luft durch die Erhitzungsröhre, welche das Schiffchen und Wägeröhrchen enthielt, geführt werden.

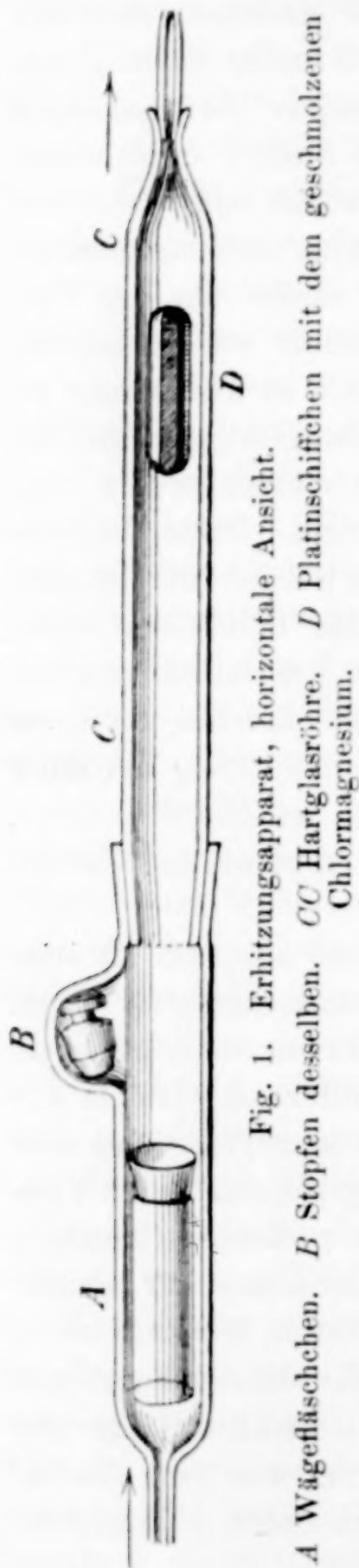


Fig. 1. Erhitzungsapparat, horizontale Ansicht. *CC* Hartglasröhre. *D* Platinschiffchen mit dem geschmolzenen Chlormagnesium.

Mit diesem Apparat war es nun möglich, das Ammoniumchlorid im Salzsäurestrom fort zu sublimieren und nach dem Erkalten den Überschuss an Säure aus dem geschmolzenen Chlormagnesium durch trockene Luft zu entfernen. Das Schiffchen mit dem reinen Salze liefs sich dann in das Wägeröhrchen überführen, ohne dafs ein Hinzutritt von Luftfeuchtigkeit möglich war. Die Einzelheiten der Methode werden später beschrieben werden. Das in dieser Weise dargestellte Magnesiumchlorid giebt eine vollkommen klare wässerige Lösung. Nach Lösung dieser Aufgabe richtete sich nun unsere Aufmerksamkeit auf die Reindarstellung der für die Atomgewichtsbestimmungen dienenden Materialien.

Darstellung der Materialien.

Die Darstellung der folgenden als No. 1 bezeichneten Probe von Chlormagnesium wurde in folgender Weise ausgeführt:

Eine Lösung von ungefähr 500 g des käuflichen „chemisch reinen“ Chlormagnesiums wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, ein wenig Ammoniak zugefügt und das Ganze an einem warmen Platze mehrere Tage stehen gelassen. Der abgegossenen Flüssigkeit wurde eine geringe Menge von sehr reinem Ammoniumoxalat hinzugefügt. Das auf diese Weise von Calcium fast völlig freie Chlormagnesium wurde wiederum dekantiert. Nach nochmaliger Behandlung mit

Oxalat wurde die Lösung zur Trockne verdampft, die Krystallmasse zunächst in einem Ofen und dann in einer Platinschale erhitzt. Die

so erhaltene Mischung von Magnesiumoxyd und Oxychlorid wurde mit Hilfe einer Saugpumpe 60 Stunden lang gewaschen. Obgleich jetzt das Waschwasser kein Natrium mehr enthielt, war der Niederschlag dennoch nicht frei davon. Er wurde in reiner Salzsäure, die in Platingefäßen destilliert war, gelöst und die Lösung filtriert. Zur Entfernung des Natriums wurde nun ein Teil des Magnesiums durch Einleiten von reinem Ammoniakgas gefällt. Das auf diese verschwenderische Weise schliesslich erhaltene Oxychlorid war nach mehrtägigem Waschen endlich frei von Natrium und Kalium, wie die Prüfung mit dem Spektroskop bewies.

Das Ammoniumchlorid wurde durch Zusammenleiten von Ammoniakgas und Salzsäuregas dargestellt, es enthielt dann allerdings verschiedene Amine, war aber frei von anorganischen Salzen. Da die Amine später doch entfernt werden mußten, so liefs man dieselben jetzt unberücksichtigt.

Das Magnesiumoxychlorid wurde mit Salzsäure gelöst, mit der Lösung des oben beschriebenen Ammoniumchlorids vermischt (in einer Menge entsprechend der Formel $\text{MgCl}_2\text{NH}_4\text{Cl}$) und vorsichtig eingedampft und erhitzt. Es ist wohl unnötig, darauf hinzuweisen, dafs alle diese letzteren Manipulationen soweit wie möglich in Platingefäßen ausgeführt wurden. Die erhaltene feste Krystallmasse wurde in einem Achatmörser gepulvert und in einer Glasflasche im Exsikkator aufbewahrt. Bei Untersuchung mit dem Spektroskop konnten in diesem Magnesiumammoniumchlorid keine Verunreinigungen nachgewiesen werden und seine Lösung in Wasser war vollkommen klar. Verschiedene Portionen der Lösung wurde auch mit Ammoniumoxalat und Chlorbaryum behandelt, doch zeigte sich selbst nach längerem Stehen kein Niederschlag.

Eine zweite Probe von Chlormagnesium wurde bis zur Abscheidung des Natriums und Kaliums in gleicher Weise behandelt. Die Lösung wurde nun in einer Platinschale mit Hilfe einer Spritusflamme zur Trockne eingedampft und die zurückbleibende Krystallmasse vorsichtig erhitzt und dann lange Zeit gewaschen. Indem man den Körper nur mit Platingefäßen in Berührung brachte und alles Erwärmen durch eine Spritusflamme ausführte, war die Möglichkeit einer Aufnahme von Schwefel aus der Leuchtgasflamme umgangen. Das gebildete Oxychlorid wurde dann in reiner Salzsäure gelöst, filtriert, wiederum zur Trockne verdampft und der gleiche Prozeß so lange wiederholt, bis sich im Rückstande keine Spur von Natrium und Kalium nachweisen liefs.

Das für diese zweite Probe benutzte Ammoniumchlorid wurde in der Weise dargestellt, daß man gewöhnliches Ammoniumchlorid mit Salpetersäure digerierte,¹ um die Amine zu zerstören, die Lösung eindampfte und das Salz nach dem Trocknen mehrere Male umsublimierte und 5 oder 6 mal aus wässriger Lösung umkrystallisierte. Es wurde schliesslich nochmals in einem durch Schwefelsäure und Pottaschelösung gereinigten Luftstrom 10 oder 12 mal umsublimiert, in mehrfach destilliertem Wasser gelöst und mit dem Chlormagnesium vermischt. Die filtrierte Lösung wurde zur Trockne verdampft, möglichst entwässert und die Krystallmasse nach dem Zerkleinern in einer geschlossenen Glasflasche aufbewahrt. Die gewöhnlichen Proben auf seine Reinheit ergaben, daß keine fremden Substanzen zugegen waren.

Die dritte Probe des Chlormagnesiums, welche für die Schlußversuche diente, war zunächst in derselben Weise wie die vorhergehenden behandelt, doch wurden alle Vorsichtsmafsregeln noch sorgfältiger beobachtet. Die fraktionierte Fällung mit Ammoniumoxalat wurde noch oft wiederholt, nachdem selbst durch das Spektroskop keine Spur von Calcium in dem Niederschlag mehr nachgewiesen werden konnte. Das so erhaltene schon sehr reine Chlormagnesium wurde noch 8—10 mal umkrystallisiert und die letzten 6 Krystallisationen in Platinfäfsen ausgeführt. Aus mehr als 1 Kilo Chlormagnesium, das in Verarbeitung genommen war, blieben schliesslich nur wenige Gramm für die analytische Bestimmung übrig. Diese Probe zeigte bei Untersuchung mit dem Spektroskop keine Spur der Natriumlinie, und ebenso hatten andere Proben, die aus den Mutterlaugen der reinsten Substanzen dargestellt waren, negative Resultate in dieser Beziehung ergeben. Da das Chlormagnesium im Beginn der Verarbeitung ziemlich beträchtliche Mengen von Chlornatrium enthalten hatte, so durfte man nach der völligen Entfernung desselben wohl auch schliessen, daß alle anderen Verunreinigungen ausgeschieden waren. Das Doppelchlorid wurde über einer Spiritusflamme getrocknet und in der gleichen Weise wie die anderen Proben behandelt.

Reindarstellung des Silbers.

Auf Reinigung der ersten Silberprobe wurde keine zu grofse Sorgfalt verwandt, da das Chlor aus dem Chlormagnesium mit einem unbestimmten Überschufs von Silbernitrat gefällt werden sollte. Es

¹ KRÜSS, *Lieb. Ann.* 238, 51.

wurden hierzu Rückstände aufgearbeitet, welche durch Reduktion von Silbernitrat mit Zink erhalten waren. Das Silber wurde in Salpetersäure gelöst, als Chlorid gefällt und letzteres in der üblichen Weise durch Traubenzucker reduziert. Nach dem Schmelzen und sorgfältigem Waschen löste man das Silber in Salpetersäure, erhitzte die Lösung mit viel Wasser, liefs absitzen und filtrierte kurz vor dem Gebrauche.

Auf Darstellung einer zweiten Probe verwandten wir große Sorgfalt, da sie dazu bestimmt war, das direkte Verhältnis zwischen Silber und Chlormagnesium zu ermitteln. Das Material stammte teils aus raffiniertem käuflichen Silber, teils aus reinem Silber, das von früheren Arbeiten her zurückgeblieben war. Die übliche Fällung als Chlorsilber und Überführung in das Metall durch Traubenzucker wurden mit sehr reinen Materialien ausgeführt, die Niederschläge auf das sorgfältigste gewaschen und die ganze Operation 4 oder 5 mal wiederholt. Das erhaltene Silber wurde schließlich in einem Tiegel aus Zuckerkohle vor dem Gebläse geschmolzen, das erhaltene Metall mit Sand gereinigt, ein Teil in Salpetersäure gelöst und ein anderer als Anode eines schwachen galvanischen Stromes in diese Lösung gebracht. Als Kathode diente ein Stück reinen Silberdrahtes, auf dem sich das gelöste Silber in krystallinischer Form abschied. Die so erhaltenen Krystalle wurden sorgfältig gewaschen und im Vakuum in ein Schiffchen von reinem Kalk¹, das in einer Porzellanröhre stand, geschmolzen. Ein derartiges Kalkschiffchen stellt man dar, indem man ein Porzellanschiffchen mit einer Mischung von drei Teilen reinem Kalk und ein Teil reinem, wasserfreien Calciumnitrat überzieht und die Mischung stark erhitzt. Das Porzellanschiffchen bedeckt sich dabei mit einer fest zusammenhängenden Schicht von Calciumoxyd. Um zu verhindern, daß irgend welche organische Substanz von den Gummistopfen, welche die Porzellanröhre schliessen, überdestillieren, wurden diese mit geeigneten Metallkühlern umgeben. Wir verdanken die letzteren einem Vorschlage von Professor HEMPEL. Die Konstruktion dieses Teiles des Apparates wird aus nachfolgender Zeichnung klar werden.

Die erkaltete Silberschmelze zeigte keine Spur des Spratzens von absorbierten Gasen. Das Silber wurde mit reinem Sand und destilliertem Wasser abgerieben und mit Hilfe eines sauberen Stahl-

¹ *Proc. Amer. Acad. Sc.* 30, 379; 31, 173. *Diese Zeitschr.* 3, 463; 6, 98; 10, 9; 10, 17.

meißels in kleine Stücke geteilt. Diese wurden abwechselnd in starker Salzsäure gekocht und in Ammoniak digeriert und dieser Prozeß 10 oder 15mal wiederholt. Schließlich wurde das Silber mit destilliertem Wasser gewaschen und in einem Exsikkator, der nur für die Entnahme des Silbers geöffnet wurde, aufbewahrt.

Ein Teil dieser zweiten Probe wurde nochmals in einem Tiegel von Zuckerkohle vor dem Gebläse geschmolzen. Die Möglichkeit

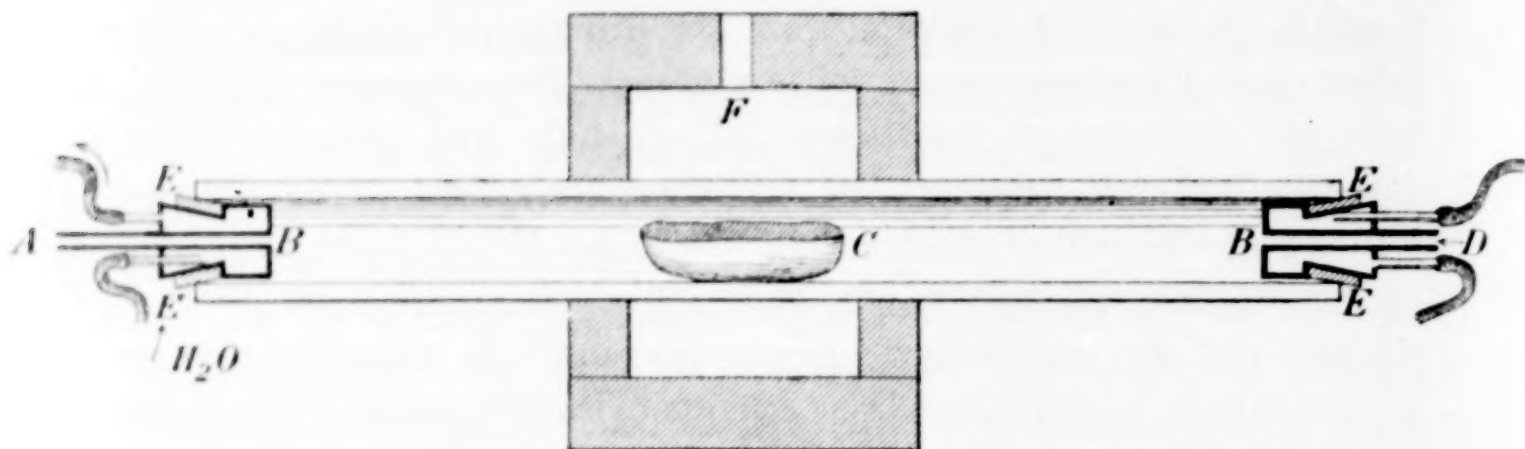


Fig. 2. Apparat zum Schmelzen des Silbers. Vertikalansicht. HEMPEL's Stopfen. *A* ist mit der Sprengelpumpe verbunden. *BB* hohle Messinghülsen, die von den Gummistopfen *EE* umgeben sind. *C* Kalkschiffchen mit dem Silber. *D*. Beobachtungsfenster mit einem zugeschmolzenen Glasrohr geschlossen. *EE* Gummistopfen. *F* FLETCHER Ofen.

einer Absorption von Sauerstoff wurde dabei sorgfältig vermieden. Das erhaltene Metall wurde in Draht von verschiedener Stärke ausgezogen und der Draht abwechselnd mit Salzsäure und Ammoniak behandelt, um etwa auf der Oberfläche befindliches Eisen zu entfernen. Das Gewicht einer gewissen Länge dieses Drahtes wurde dann bestimmt und diese Stücken gebraucht, um für die Analyse genau gegebene Gewichte zu adjustieren.

Für die in gleicher Weise ausgeführte Darstellung der dritten und vierten Silberprobe wurde als Ausgangsmaterial das bei früheren Analysen zurückgebliebene Silber benutzt. Zwischen allen Proben konnte kein qualitativer noch quantitativer Unterschied beobachtet werden. Auf Zuckerkohle geschmolzen gaben sie einen vollkommen reinen Metallspiegel ohne jeden Belag — ein Umstand, der nach STAS eine vorzügliche Probe auf die Reinheit von Silber ist — und alle zeigten bei den Bestimmungen die gleichen Resultate.

Alles verwandte Wasser war über Kaliumpermanganat destilliert, ein Teil in einem Platin-Kondensationsapparat, ein anderer in einem solchen von reinem Zinn, das vollkommen frei von Blei war. Beim Verdampfen größerer Mengen von beiden in Platinschalen

blieb kein nennenswerter Rückstand, es bestand also kein Unterschied zwischen dem in Platin oder Zinn kondensiertem Wasser.¹ Das Wasser wurde jedesmal kurz vor dem Gebrauche hergestellt und dann sorgfältig in geeigneten Flaschen aufbewahrt, in welche die Luft bei Entnahme von Wasser nur nach Reinigung durch ein Baumwollfilter eintreten konnte. Auf Chlor wurde es von Zeit zu Zeit mittels des Nephelometers untersucht.

Die zum Trocknen der Gase benutzte Schwefelsäure war die gewöhnliche, chemisch reine des Handels, vom spez. Gewicht 1.83. Für den Gebrauch in den Türmen wurde sie noch in Platinschalen konzentriert.

Wage und Gewichte.

Die Wägungen geschahen auf einer langarmigen BECKER'schen Wage, die bei der höchsten notwendigen Belastung für $\frac{1}{30}$ mg empfindlich war. Als Gewichte dienten vergoldete, sorgfältig unter einander verglichene Stücke, die innerhalb der Wage unter einer Glasglocke aufbewahrt wurden. Alle Wägungen wurden auf den leeren Raum reduziert. Als hierbei in Rechnung zu ziehendes spez. Gewicht des Chlormagnesiums wurde der von PLAYFAIR und JOULE bestimmte Wert 2.177 angenommen. Bei allen Wägungen dienten als Tara ungefähr gleiche Gefäße als diejenigen, welche gewogen wurden. Alle Wägungen wurden durch die Methode der Substitution gemacht. Im allgemeinen wurden die Vorsichtsmafsregeln beobachtet, welche schon in früheren Arbeiten aus unserem Laboratorium über die Atomgewichtsbestimmungen von Kupfer, Baryum, Strontium und Zink beschrieben worden sind.² Die in Rechnung gezogenen Atomgewichte sind folgende:

$$\text{O} = 16.000$$

$$\text{Ag} = 107.930$$

$$\text{Cl} = 35.456$$

Ausführung der Bestimmungen.

Die Arbeitsmethode ist zum Teil schon bei der Beschreibung des Apparates erwähnt worden. Nach dem Wägen des Platinschiffchens im Wägefläschchen wurde es mit dem Magnesiumammoniumdoppelchlorid gefüllt und auf eine Art kleinem Wagen von

¹ *Proc. Amer. Acad. Sc.* 26, 249; 30, 380.

² RICHARDS, *Diese Zeitschr.* 1, 150; 3, 441; 6, 90; 8, 253; 10, 1.

Platindraht in die Erhitzungsröhre gebracht. Das Wägefläschchen und der Stopfen wurden in die zweite vorliegende Röhre an die betreffenden Stellen, wie oben beschrieben, eingeführt. Ein Strom von trockener Salzsäure wurde nun durch den Apparat geleitet und die erste Röhre unter äußerst vorsichtiger Steigerung der Temperatur erhitzt. Zunächst wurde das noch anhaftende Wasser ausgetrieben und durch den Gasstrom entfernt. Wenn das Salz fast ganz getrocknet war, wurde die Hitze vorsichtig weiter gesteigert, so daß das Chlorammonium zu sublimieren begann. Dies trat immer ein, bevor das Salz ganz wasserfrei war, doch wurde darauf Acht gegeben, daß die Menge des noch vorhandenen Wassers durch die äußerst langsame Steigerung der Temperatur möglichst verringert wurde, und jedenfalls war das Salz in der That völlig wasserfrei, bevor die letzten Spuren von Chlorammonium übersublimierten. Wenn keine Entwicklung von Chlorammonium mehr beobachtet werden konnte, wurde die Temperatur weiter bis zur Rotglut erhöht und so lange erhitzt, bis das Chlormagnesium zu einer klaren farblosen Flüssigkeit zusammengeschmolzen war. Um eine solche Hitze längere Zeit auszuhalten, muß das angewandte Glas ein sehr gutes sein. Bei den ersten Versuchen liefs man das Schiffchen im Salzsäurestrom abkühlen; es wurde dann durch einen trockenen Luftstrom alles Salzsäuregas aus dem Apparat verdrängt, und zwar liefs man den Strom sehr rasch durchstreichen, um eine Diffusion feuchter Luft in den Apparat unmöglich zu machen. Schliesslich wurde das Schiffchen in die Wägeflasche, wie oben beschrieben, übergeführt und letztere mit ihrem Stopfen versehen. Das Gewicht des Schiffchens blieb im Laufe der Versuche vollkommen konstant. Es hatte also das Chlormagnesium nicht auf das Platin eingewirkt.

Nach dem Wägen brachte man das Schiffchen mit Inhalt in einen grossen Erlenmeyerkolben und löste das Chlorid in reinem Wasser. Durch eine verdünnte Lösung von Silbernitrat¹ wurde das Chlor gefällt und nach häufigem Schütteln die Lösung über Nacht unter sorgfältigem Ausschluss von Licht stehen gelassen. Das Chlorsilber wurde durch wiederholtes Dekantieren gewaschen und schliesslich in einem GOOCH-Tiegel in der üblichen Weise gesammelt. Der sorgfältig vor Staub und Feuchtigkeit geschützte Niederschlag wurde in einem Ofen durch 5—10 Stunden vorsichtig getrocknet und ge-

¹ Die Lösung enthielt nie mehr als 1 % Silber. Der Kolben wurde mit einem Glasstöpsel geschlossen.

wogen, bis das Gewicht konstant blieb. Dann führte man das Chlorsilber mit etwas daran haftendem Asbest in einen gewogenen Porzellantiegel über, erhitzte bis eben zum Schmelzen und brachte einen etwaigen Gewichtsverlust von dem Gewichte des Gooch-Tiegels in Abzug. Das Filtrat, welches noch eine geringe Menge von gelöstem Chlorsilber enthielt, wurde stark eingeeengt, durch ein kleines Filter filtriert und das Gewicht des so erhaltenen Niederschlages dem zuerst erhaltenen Gewichte hinzugefügt. In einigen Fällen wurde der Gehalt an Chlorsilber durch das Nephelometer bestimmt.¹ Das Waschwasser, mit welchem der Gooch-Tiegel gereinigt war, liefs man ebenfalls durch ein kleines Filter laufen, um sicher zu sein, dafs keine Asbestflitter bei dem Waschprozefs entfernt worden waren, und brachte auch diese Korrektur, wenn notwendig, in Rechnung.

Alle Operationen des Waschens und Filtrierens wurden nur in gedämpftem orangefarbenen Lichte ausgeführt, da dies am wenigsten chemisch wirksame Strahlen enthält. Selbst nach dem Schmelzen war das Chlorsilber noch fast ganz farblos. Es waren also durch das Licht nur vollkommen unwesentliche Spuren zersetzt.

Die Resultate der 5 Versuche der ersten Reihe folgen nachstehend. Diese Bestimmungen wurden in zusammenhängender Form durchgeführt, mit Ausnahme einer, bei welcher ein Unfall die Vollendung des Versuches nicht zuliefs.

I. Bestimmungsreihe.

No.	Angewandte Substanz- probe MgCl_2	Angewandtes MgCl_2 g	Gefundenes AgCl g	Verhältnis $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{AgCl}$ $= 100 : x$	Daraus be- rechn. Atom- gewicht des Magnesiums
1	1	1.33550	4.01952	300.975	24.368
2	1	1.51601	4.56369	301.033	24.350
3	1	1.32413	3.98528	300.974	24.369
4	1	1.40664	4.23297	300.928	24.386
5	1	1.25487	3.77670	300.963	24.373

Mittel 24.369

Eine sorgfältige Überlegung der möglichen konstanten Fehler, welche die vorstehenden Resultate beeinflusst haben könnten, führte zu der Annahme, dafs die erhaltenen Werte eher zu hoch als zu niedrig wären, da die Gegenwart selbst der kleinsten Menge von

¹ *Proc. Amer. Acad. Sc.* 30, 385. *Diese Zeitschr.* 8, 268.

Wasser oder Oxychlorid im Magnesiumchlorid die Resultate in dieser Richtung verändert hätten.

II. Bestimmungsreihe.

Um alles Ammoniumchlorid beim Erhitzen in das äußerste Ende der Röhre überzutreiben, war es nötig, einen sehr kräftigen Gasstrom durch den Apparat zu leiten. Es mußte daher ein Apparat konstruiert werden, der einen ebenso schnellen, wie trockenen Gasstrom geben könnte. Auch war es wünschenswert, größere Mengen von Material in Angriff zu nehmen; als wie in dem oben beschriebenen Apparat bewältigt werden konnte. Der neue Waschapparat bestand aus einer Reihe mit Schwefelsäure gefüllter Flaschen und drei sehr wirksamen Türmen. Zum Schluss wurde noch in einer sehr langen Röhre mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Form der Türme ist in der nebenstehenden Zeichnung wiedergegeben.

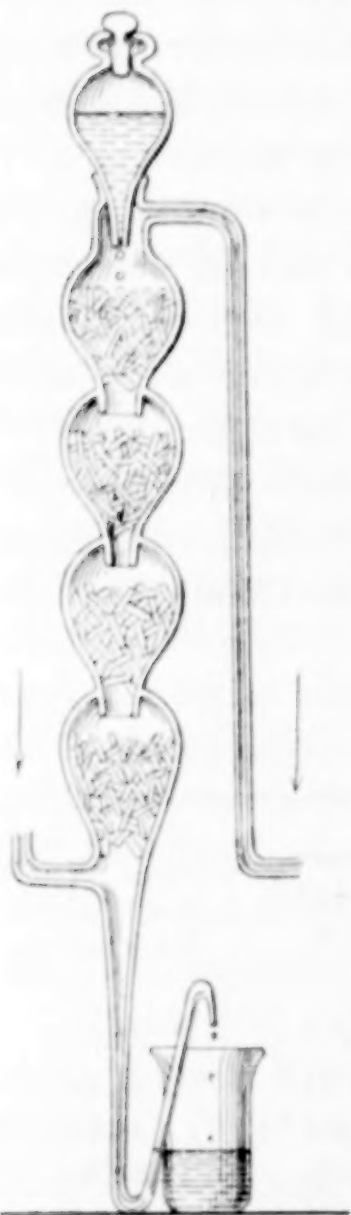


Fig. 3. Turm, wie er zum Trocknen der Gase angewandt wurde.

Bei den folgenden Bestimmungen liefs man das Schiffchen in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff abkühlen und beobachtete so eine weitere Vorsicht gegen die mögliche Zersetzung des sehr empfindlichen Magnesiumchlorids. Sobald das Salz geschmolzen war, liefs man den Strom von trockenem Stickstoff durch die Erhitzungsröhre streichen und entfernte den Salzsäureentwicklungsapparat. Die Darstellung des Stickstoffs geschah durch Überleiten einer Mischung von Luft und Ammoniak über rotglühende Kupfergaze und Entfernung des überschüssigen Ammoniaks durch verdünnte Schwefelsäure. Nach dem Abkühlen der Röhre trat an Stelle des Stickstoffs trockene Luft, um die Röhre und

den Inhalt derselben, wie bei den früheren Versuchen, von den anderen Gasen zu reinigen.

Als Trockenapparate für die Luft und den Stickstoff wurden mehrere grofse Türme benutzt, die mit durch Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücken gefüllt waren; und alle Verbindungen der-

selben wurden durch Gummischlauch oder Gummistopfen hergestellt, gegen deren Verwendung ja kein Bedenken vorlag. Die Gase wurden schliesslich über sorgfältig sublimiertem Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Aufnahme- und Erhitzungsröhre war von gleicher Konstruktion wie die bei den vorigen Versuchen angewandten, nur umfangreicher.

Das Doppelsalz wurde bei den Bestimmungen der zweiten Reihe ebenso erhitzt wie bei den vorigen Versuchen. Die Bestimmung des Chlors war jedoch abweichend. Aus dem annähernd bestimmten Atomgewicht des Magnesiums wurde die Menge Silber berechnet, welche zur Fällung des abgewogenen Magnesiumchlorids nötig war. Diese Menge Silber wurde sorgfältig abgewogen, unter Beobachtung verschiedener Vorsichtsmaassregeln in einem Erlenmeier'schen Kolben gelöst und mit der Lösung des Chlormagnesiums in einem grösseren Kolben versetzt. Die Mischung wurde dann kräftig geschüttelt und über Nacht im Dunkeln stehen gelassen. 50 ccm der überstehenden Lösung wurden nun mittels einer Pipette abgenommen und mittels eines neuen Nephelometers geprüft. Mit Hilfe dieses Apparates lässt sich die Menge eines Niederschlages aus der Intensität der durch denselben hervorgerufenen Opaleszens bestimmen. Der Apparat besteht aus zwei rechtwinkligen Gefässen, so eingerichtet, dass beträchtliche Schichten der Flüssigkeit in beiden in horizontaler Richtung beobachtet werden konnten, ohne dass eine Oberflächenreflektion dabei störend einwirkte. Die Gefässe wurden hinten mit einer dunklen Platte verschlossen und der ganze Apparat so gestellt, dass das Licht nur von den in der Flüssigkeit suspendierten festen Teilchen in das Auge gelangen konnte. Wenn die Lösung vollkommen klar war, blieb das Gesichtsfeld dunkel, aber die geringste Menge eines Niederschlages verursachte sehr deutlich wahrnehmbare Veränderungen in der Dunkelheit und diese waren nahezu proportional der Menge des Niederschlages. Wir konnten so leicht den Unterschied zwischen 0.002 und 0.003 mg Chlorsilber wahrnehmen.

Dieses Instrument gab so zufriedenstellende Resultate, dass wir die Methode ausarbeiten werden und an anderer Stelle näher darüber zu berichten gedenken.

Bei der Ausführung des Versuches wurden 25 ccm der klaren Flüssigkeit in jedes Gefäss gefüllt, 5 ccm einer sehr verdünnten Lösung von Silbernitrat zur einen hinzugefügt, während die andere

mit 5 ccm einer entsprechend verdünnten Lösung von Chlorammonium versetzt wurde. Die Silberlösung enthielt 1 mg im Kubikcentimeter. Eine ungleiche Dunkelheit des Gesichtsfeldes zeigte entweder einen Überschufs von Silber oder Chlor in der ursprünglichen Lösung. Eine entsprechende Menge des betreffenden Reagenz wurde der Flasche, welche die ursprüngliche Lösung und den Niederschlag enthielt, zugesetzt, dieselbe nach kräftigem Schütteln wiederum im Dunkeln der Ruhe überlassen und die Lösung von neuem mit dem Apparat untersucht. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis die Opaleszenz in beiden Flüssigkeiten die gleiche war.¹

Man kann auch in der Weise prüfen, daß man der Lösung, welche die stärkste Opaleszenz giebt, so lange Wasser hinzufügt, bis die Lichtstärke in beiden eine gleiche ist und es läßt sich dann die Menge des Niederschlages aus dem Grade der Verdünnung berechnen.

Bei der Bestimmung der anzuwendenden Silbermenge wurden die notwendigen Korrekturen beobachtet. Ebenso wurde der geringen Volumveränderung der Lösung Rechnung getragen. Beim Hinzufügen von $\frac{1}{10}$ mg Silber zu einem Liter Lösung konnte eine deutliche Veränderung der Lichtintensität beobachtet werden. Nachdem nun schließlic die Lichtintensität gleiche Stärke erhalten, wurden die Versuche mit neuen Mengen der Lösung wiederholt. In dieser Weise sind die Bestimmungen der folgenden Tabelle II ausgeführt.

No.	Angew. Substanz- probe MgCl ₂	Angew. Silber- probe	Angewandtes MgCl ₂	Gefundenes Ag	Verhältnis MgCl ₂ .2Ag = 100:x	Daraus ber. Atomgewicht des Magnesiums
6	1	1	2.78284	6.30284	226.490	24.395
7	1	1	2.29360	5.19560	226.526	24.379
8	1	2	2.36579	5.35989	226.558	24.366

Mittel 24.380

Indessen sind auch diese Resultate noch nicht ganz einwandfrei. Der Apparat war ziemlich kompliziert geworden und arbeitete daher nicht so gut wie der erste; auch waren noch verschiedene kleinere Unvollkommenheiten vorhanden, die später beseitigt werden

¹ Bezüglich der Einzelheiten dieser Methode siehe: STAS, *Mem. Acad. Belg.* 43 [2]; RICHARDS, *Proc. Amer. Acad. Sc.* 30, 385; *Diese Zeitschr.* 8, 268.

konnten. Ausserdem war man nicht sicher, daß der angewandte Trockenapparat in völlig genügender Weise die letzten Spuren von Wasser beseitigte. Die Türme für die Luft und den Stickstoff waren 2 Stunden vor dem Gebrauch mit Schwefelsäure gefüllt und es floß während dieser Zeit eine ziemlich bedeutende Menge der Säure fort. Jedoch zeigten spätere Versuche, daß in dieser Weise keine absolute Trockenheit der Gase zu erreichen war und so konnten bei den endgültigen Bestimmungen die Resultate der vorstehenden Versuche nicht mit berücksichtigt werden.

III. Bestimmungsreihe.

Bei diesen Bestimmungen wurde hauptsächlich auf absolute Trocknung der Gase Wert gelegt. Der Trockenapparat war bedeutend vergrößert und durch alle Türme (nicht nur durch die Chlorwasserstoffsäure) ein konstanter Durchfluß von konz. Schwefelsäure geleitet. Die Wirksamkeit liefs sich in dieser Form bedeutend erhöhen. Ein Beweis dafür war, daß, als ein kräftiger Strom feuchter Luft aus einem Wassergebläse während mehrerer Stunden durch den Apparat strich und dann durch einen gewogenen Kolben mit Phosphorpentoxyd geleitet wurde, dieser nicht die geringste Gewichtszunahme zeigte.

Eine neue Reihe von Bestimmungen mit diesem verbesserten Trockenapparat zeigte nun auch ein etwas niedrigeres Resultat, das jedenfalls auf die vollkommeneren Trocknung der Gase zurückzuführen ist. Die Übereinstimmung der Resultate unter einander war zwar noch nicht ganz zufriedenstellend, jedoch ist sie eine bedeutend bessere als wie in der zweiten Reihe.

No.	Angew. Substanzprobe MgCl_2	Angew. Silberprobe	Angewandtes MgCl_2	Gefundenes Ag	Verhältnis $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{Ag} = 100 : x$	Daraus ber. Atomgewicht des Magnesiums
9	1	2	1.99276	4.51554	226.597	24.349
10	1	2	1.78870	4.05256	226.565	24.363
11	1	2	2.12832	4.82174	226.551	24.368
12	2	2	2.51483	5.69714	226.542	24.372
13	2	3	2.40672	5.45294	226.571	24.360
14	2	3	1.95005	4.41747	226.531	24.377

Mittel 24.365

IV. Bestimmungsreihe.

Endgültige Bestimmungen.

Die letzte Bestimmungsreihe wurde unter Beobachtung aller bei den früheren Bestimmungen erprobter Vorsichtsmafsregeln ausgeführt und das reinste Material für diese Versuche benutzt. Es ist bei diesen wohl der höchste Grad von Genauigkeit erreicht, der wir mit diesem Apparat erreichen können.

No.	Angew. Substanz- probe MgCl_2	Angew. Silber- probe	Angewandtes MgCl_2	Gefundenes Ag	Verhältnis $2\text{Ag} : 100\text{MgCl}_2$	Daraus ber. Atomgewicht des Magnesiums
15	2	3	2.03402	4.60855	226.573	24.360
16	2	3	1.91048	4.32841	226.562	24.364
17	2	3	2.09932	4.75635	226.566	24.362
18	2	2	1.82041	4.12447	226.568	24.362
19	2	2	1.92065	4.35151	226.565	24.363
20	3	4	1.11172	2.51876	226.564	24.363
Mittel						24.362
Höchste Differenz						00.004

Die Resultate stimmen unter einander so gut überein, wie nur erwartet werden kann, denn der Unterschied zwischen den äußersten Werten bei den letzten Bestimmungen beträgt nur $\frac{1}{10}$ eines mg vom Gewicht des Chlormagnesiums. Da zwei ganz verschiedene Proben dieses Salzes und drei ganz verschiedene Proben von Silber bei diesen Bestimmungen angewendet wurden, so können wir schliessen, daß alle zufälligen Fehler ausgeschieden sind. Eine kritische Überlegung der Resultate mag noch auf die möglichen konstanten Fehler der Methode hinweisen.

Der Haupteinwurf beruht auf der Möglichkeit, daß das Magnesiumchlorid bei der oben beschriebenen Darstellung Wasser, Oxychlorid oder Ammoniumchlorid enthält. Bezüglich der ersten beiden Möglichkeiten weisen wir darauf hin, daß die Gase so vollkommen wie nur irgend möglich getrocknet waren. Das Phosphor-pentoxyd zeigte bei den letzten Bestimmungen keine Spur von Feuchtigkeit bei Schluß der Versuche, sondern schien so leicht und pulverförmig wie zuvor, trotzdem mehrere hundert Liter Gas über dasselbe gestrichen waren. Auch ergab sich keine Möglichkeit, daß eine Spur von Sauerstoff oder Wasserdampf mit dem

geschmolzenen Salz in Berührung kam, denn die Salzsäure wurde während des Erkaltens durch Stickstoff ersetzt und dieser erst durch trockene Luft ausgetrieben, nachdem die Röhre abgekühlt war. Wir haben allerdings kein Mittel, um die absolute Abwesenheit von Wasser nachzuweisen, doch ist in keiner Weise einzusehen, wie eine Aufnahme von Feuchtigkeit durch das Chlormagnesium möglich sein sollte.

Der Umstand, daß jede Probe des Chlormagnesiums bei den letzten 6 Bestimmungen eine absolut klare und durchsichtige Lösung in Wasser gab, ist sehr schwerwiegend, denn die geringste Spur von Oxychlorid würde Opaleszenz erzeugt haben. Als Beweis dafür mag gelten, daß bei dem Versuch 12 der vorletzten Reihe eine äußerst kleine, doch deutlich wahrnehmbare Trübung der Chlormagnesiumlösung eintrat, welche nachweisbar auf einen Zutritt von Wasserdampf zurückgeführt werden konnte. Dieser war verursacht durch eine kurze Entfernung des Stopfens beim Einleiten des Stickstoffs. Das Resultat weicht doch sehr wenig von den anderen ab, diese Thatsache zeigt, daß die ersten Spuren von Magnesiumoxychlorid als Niederschlag erscheinen.

Bezüglich der möglichen Verunreinigung durch Chlorammonium ist zu sagen, daß durch Nessler'sches Reagenz kein Ammoniak nachgewiesen werden konnte und daß selbst, wenn eine geringe Menge davon zurückgeblieben sein sollte, es bei der Schlußrechnung nur von sehr geringem Einfluß gewesen wäre. Die Resultate sind dieselben beim Wägen des Chlors als Chlorsilber (Reihe I) oder bei Bestimmung des zur Fällung des Chlors nötigen Silbers. Dies weist darauf hin, daß Silber und Chlor vollkommen rein waren und daß kein Chlormagnesium durch das gefällte Chlorsilber eingeschlossen war.

Aus dem Verhältnis	$2\text{AgCl} : \text{MgCl}_2$	(Reihe I)	ergiebt sich	$\text{Mg} = 24.369.$
„ „ „	$2\text{Ag} : \text{MgCl}_2$	(Reihe III)	„ „	$\text{Mg} = 24.365.$
„ „ „	$2\text{Ag} : \text{MgCl}_2$	(Reihe IV)	„ „	$\text{Mg} = 24.362.$

Beim Vergleich dieser Zahlen mit älteren Werten sehen wir, daß sie merkwürdig mit MARIGNAC's Zahl bei Überführung des Oxyds in das Sulfat übereinstimmen. BURTON und VORCE's Synthese des Magnesiumoxyds ergab einen etwas kleineren Wert, doch wenn bei diesen der Betrag der durch das Magnesiumoxyd eingeschlossenen Gase in Abzug kommt, so wird das Resultat ziemlich mit dem unsrigen übereinstimmen.

Der analytische Chemiker darf nicht vergessen, daß der Wert 24.36 um $1\frac{1}{2}\%$ höher ist als die bisher angewandte runde Zahl 24.

Aus Gründen, die dem aufmerksamen Leser der vorstehenden Arbeit klar sein werden, nehmen wir den Wert, welcher sich durch die vierte und letzte Bestimmungsreihe ergibt, als den wahrscheinlichsten für das Atomgewicht des Magnesiums an. Wir hoffen indessen, den Gegenstand noch weiter verfolgen und diese wichtige Konstante auch auf anderem Wege bestimmen zu können.

Es bleibt uns noch übrig das Resultat in Bezug auf die leider nicht einheitlich angenommenen Werte des Atomgewichts von Sauerstoff zu beziehen:

Wenn $O = 16.00$ $Mg = 24.362$.

Wenn $O = 15.96$ $Mg = 24.301$.

Wenn $O = 15.88$ $Mg = 24.179$.

Chemical Laboratory of Harvard College, Cambridge, U. S. A., 1. Mai 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1896.

Über die jodometrische Bestimmung der Molybdänsäure.

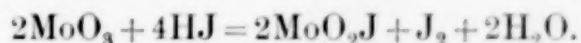
Von

F. A. GOOCH und CHARLOTTE FAIRBANKS.¹

Mit 2 Figuren im Text.

I. Die Methode des Digerierens.

MAURO und DANESI² haben gezeigt, daß bei der Einwirkung von Salzsäure und Jodkalium auf ein lösliches Molybdat unter bestimmten Bedingungen das in Freiheit gesetzte Jod zur Bestimmung der Molybdänsäure dienen kann, wenn die Annahme richtig ist, daß jedem Molekül Molybdänsäure ein frei gewordenes Atom Jod entspricht. Sie geben dieser Reaktion folgende Gleichung:



MAURO und DANESI gelangten zu diesem Resultat, indem sie ein lösliches Molybdat, welches 0.1—0.5 g Molybdänsäure enthielt, mit 1.5 g Jodkalium in 1.5 ccm Wasser und 2.5 ccm starker Salzsäure mischten, die Luft durch Kohlendioxyd ersetzten und 1¹/₂ Stunde in zugeschmolzener Röhre erhitzen. Die Autoren geben an, daß bei längerem Erhitzen die Reaktion ein wenig weiter geht, daß sie dagegen in der Kälte unter sonst gleichen Bedingungen nicht bis zu dem Punkt geht, welcher der Gleichung entsprechen würde.

Wir erhielten beim Arbeiten nach den Angaben von MAURO und DANESI im allgemeinen ähnliche Resultate. Dieselben waren in guter Übereinstimmung mit der nach obiger Formel angenommenen Reduktion, dagegen waren unsere Resultate, welche wir bei lang dauerndem Digerieren in der Kälte, gemäß der zweiten Me-

¹ Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE.

² *Zeitschr. anal. Chem.* 1881.

thode von MAURO und DANESI erhielten, nicht ebenso zufriedenstellend. Der Fehler nimmt zu, je größer die angewandte Menge Molybdänsäure wird. Wie die Tabellen zeigen, wurde die Methode von MAURO und DANESI in zweierlei Weise modifiziert. Anstatt nur bei kleinem Volum auf 100° zu erhitzen, wandten wir ein größeres Volum an und erhitzten auf 100° mit Säure von geringerer Konzentration und kleineren Mengen von Jodid. Ferner wandten wir auch bei der Behandlung in der Kälte größere Volumina (50 bis 100 ccm anstatt 4 ccm) und konzentriertere Säure an.

Versuche in zugeschmolzenen Röhren bei 100°, 1½ Stunden.
(Methode von MAURO und DANESI.)

HCl	H ₂ O	KJ	Als Ammoniummolybdat angewandtes MoO ₃	Gefundenes MoO ₃	Fehler
ccm	ccm	g	g	g	g
2.5	1.5	1.5	0.1010	0.1007	−0.0003
2.5	1.5	1.5	0.3015	0.3004	−0.0007
2.5	1.5	1.5	0.5006	0.4795	−0.0031
2.5	1.5	1.5	0.5020	0.4924	−0.0096

Versuche 18—22 Stunden in der Kälte.
(Methode von MAURO und DANESI.)

HCl	H ₂ O	KJ	Als Ammoniummolybdat angewandtes MoO ₃	Gefundenes MoO ₃	Fehler
ccm	ccm	g	g	g	g
2.5	1.5	1.5	0.0986	0.0982	−0.0004
2.5	1.5	1.5	0.0982	0.0979	−0.0003
2.5	1.5	1.5	0.2041	0.2024	−0.0017
2.5	1.5	1.5	0.2059	0.2043	−0.0016
2.5	1.5	1.5	0.2063	0.2040	−0.0023
2.5	1.5	1.5	0.3116	0.3059	−0.0057
2.5	1.5	1.5	0.3098	0.3011	−0.0087
2.5	1.5	1.5	0.4080	0.4011	−0.0069
2.5	1.5	1.5	0.4087	0.4015	−0.0072
2.5	1.5	1.5	0.5210	0.5102	−0.0108
2.5	1.5	1.5	0.5172	0.5023	−0.0149

Versuche bei 100°, 1 Stunde.

(Die angewandten Mengen von Flüssigkeit und Jodid waren abweichend von den von MAURO und DANESI angegebenen.)

HCl	H ₂ O	KJ	Als Ammoniummolybdat angewandtes MoO ₃	Gefundenes MoO ₃	Fehler
ccm	ccm	g	g	g	g
15	15	0.5	0.0893	0.0897	+0.0004
15	15	0.5	0.0824	0.0813	-0.0011
15	15	0.5	0.0828	0.0813	-0.0015
15	15	0.5	0.0990	0.0982	-0.0008
10	10	0.5	0.0841	0.0842	+0.0001
10	10	0.5	0.1683	0.1591	-0.0092
10	10	0.5	0.1706	0.1536	-0.0170
20	20	0.5	0.1695	0.1633	-0.0062

Versuche 18 Stunden in der Kälte.

(Die angewandten Mengen von Flüssigkeit und Jodid waren abweichend von den von MAURO und DANESI angegebenen.)

HCl	H ₂ O	KJ	Als Ammoniummolybdat angewandtes MoO ₄	Gefundenes MoO ₃	Fehler
ccm	ccm	g	g	g	g
40	10	1.5	0.5018	0.4847	-0.0171
90	30	1.5	0.5005	0.4910	-0.0095
75	25	1.5	0.5035	0.4934	-0.0101
75	25	1.5	0.5022	0.4920	-0.0102

Wahrscheinlich sind die Fehler in den obigen Bestimmungsreihen auf die Tendenz des freigewordenen Jods, die Reaktion umzukehren, zurückzuführen. Es würden dann jedenfalls bessere Resultate erhalten lassen, wenn man das Jod aus der Reaktionssphäre entfernt. Diese Überlegung führte uns zu Versuchen, die Reduktion in der Art auszuführen, daß man das freiwerdende Jod überdestilliert, im Destillat sammelt und bestimmt. Indessen veröffentlichten FRIEDHEIM und EULER¹ ihre in gleicher Richtung sich bewegende Untersuchungen, bevor unsere Arbeit vollendet war.

II. Destillationsprozefs.

FRIEDHEIM und EULER haben gezeigt, daß beim Erhitzen von Molybdänsäure mit Jodkalium und Salzsäure ein Atom Jod für jedes

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 2066.

Molekül Molybdänsäure in Freiheit tritt. Nach ihren Angaben wird das lösliche Molybdat oder in Alkali gelöste Molybdänsäure in Mengen von 0.2—0.3 g mit 0.5—0.75 g Jodkalium und genügend konz. Salzsäure, um den Kolben bis zu $\frac{2}{3}$ zu füllen, in einem Bunsenapparat erhitzt. Zum Kochen wird die Lösung erst gebracht, wenn der Kolben ganz mit den schweren Dämpfen von Jod angefüllt ist, und dasselbe so lange fortgesetzt, bis kein Jod mehr sichtbar ist und die Flüssigkeit eine klare grüne Farbe angenommen hat. Das in der Vorlage durch Jodkaliumlösung aufgefangene Jod wird dann mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Ihre Resultate zeigen Fehler von 0.05% bis 1.3%, bezogen auf 0.2—0.4 g Molybdänsäure. Unsere Versuche bestätigten vollkommen die Brauchbarkeit der Methode von FRIEDHEIM und EULER, doch fanden wir es notwendig, die Destillationsbedingungen genauer festzulegen. Es genügt nicht anzugeben, daß das Kochen unterbrochen werden soll, wenn die Lösung eine klare grüne Farbe angenommen hat und wenn kein jodfarbener Dampf mehr übergeht, denn die grüne Farbe der Lösung entsteht sehr langsam und wir konnten im Rückstand noch lange Jod nachweisen, nachdem die grüne Farbe sich vollkommen entwickelt hatte. Wir halten es unter allen Umständen für sicherer, die Destillation mit einem bestimmten Volum zu beginnen und so lange zu kochen, bis das Volum sich um ein bestimmtes Maß verringert hat.

Das Ergebnis unserer Untersuchung ist, daß bei einem Anfangsvolum von 40 cm kein Jod mehr im Kolben zurückgeblieben ist, wenn die Flüssigkeit bis auf ein Volum von 25 cm eingedampft wurde, und daß bei diesem Konzentrationsgrad die Molybdänsäure nach obiger Gleichung reduziert wird. Geht die Konzentration über diesen Punkt hinaus, so tritt leicht eine weitere Reduktion der Molybdänsäure ein. Ferner fanden wir es notwendig, die Destillation in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd auszuführen, da Salzsäure von der angewandten Stärke auf das Jodkalium zersetzend wirkt, und die freie Jodwasserstoffsäure bei der Destillation in Berührung mit Luft unter Abscheidung von Jod zersetzt wird. Da selbst nur geringe Spuren von Sauerstoff einen solchen Einfluß haben, so muß das angewandte Kohlendioxyd möglichst sauerstofffrei sein. Wir entwickelten das Kohlendioxyd durch Einwirkung von Säure auf ausgekochtem Marmor unter Zufügen von etwas Kupferchlorür und leiteten das Gas schließlich durch eine Lösung

von Jod in Jodkalium, um es von allen reduzierenden Verunreinigungen zu befreien.

Der beistehend abgebildete Apparat, dessen Verbindungen alle angeschmolzen oder eingeschliffen sind, gab uns bei den Untersuchungen zufriedenstellende Resultate. Die Destillation findet in dem ersten Kölbchen statt und das Jod sammelt sich in der Vorlage, welche eine Lösung von Jodkalium enthält, die durch Wasser gekühlt wird. Vor Beginn des Versuches läßt man einen Strom von reiner Kohlensäure für einige Zeit durch den Apparat streichen und schließt dann den Hahn des Trichters. Ammoniummolybdat (0.1 bis 0.4 g) wird in 10 ccm heißem Wasser gelöst und mittelst des Tropftrichters in den Kolben eingefüllt, wobei man sorgfältig vermeidet, Luftblasen mit in das Kölbchen eintreten zu lassen, da hierdurch die Genauigkeit der Resultate bedingt ist. Dann wird eine Lösung von 0.5 g Jodkalium in 10 ccm Wasser und schließlich 20 ccm konz. Salzsäure in gleicher Weise eingeführt. Bevor die letzten Tropfen der Salzsäure eingeflossen waren, schloß man den Tropftrichter, füllte ihn wiederum mit Kohlensäure und ließ ihn dann in Verbindung mit dem Kohlensäureentwicklungsapparat, so daß zu jeder Zeit ein Strom von Kohlensäure durch den Apparat geleitet werden konnte.

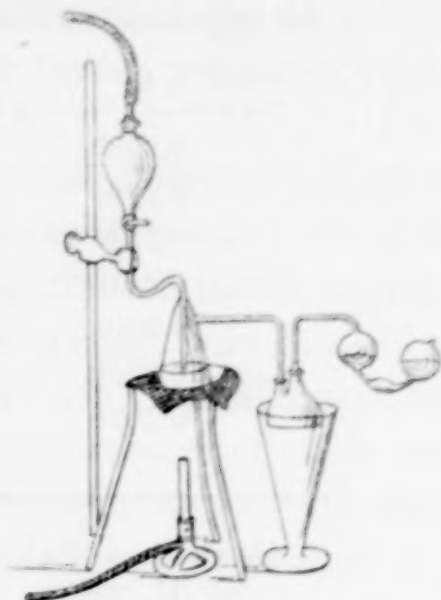


Fig. 1.

Die Lösung im ersten Kölbchen, welche jetzt das Molybdat, 0.5 g Jodkalium, 20 ccm Wasser und 200 ccm Salzsäure enthielt, wurde solange zum Kochen erhitzt, bis das Volum auf 25 ccm abgenommen hatte. Unter diesen Bedingungen ist es nicht nötig, die Mischung vor dem Kochen zu digerieren. Das in die Vorlagen übergegangene Jod wurde dann mit Normalthiosulfatlösung titriert. Das angewandte Ammoniummolybdat war aus reinstem Material durch zweimaliges Umkrystallisieren dargestellt. Dieses Salz enthielt 81.55% Molybdänsäure, denn eine bestimmte Menge des Sulfats setzt 81.55% desjenigen Betrages von Jod in Freiheit, welcher durch das gleiche Gewicht reinen Molybdänsäureanhydrids nach dem Lösen in Alkali, durch Reduktion nach obiger Methode frei wird.

Das angewandte Jodkalium darf niemals die theoretisch notwendige Menge um mehr als $\frac{1}{2}$ g übersteigen, da sonst die Re-

duktion der Molybdänsäure weiter geht. Wenn die Menge der Molybdänsäure, die zu bestimmen ist, weniger als 0.3 g beträgt, so ist die anzuwendende Jodkaliummenge auf $\frac{1}{2}$ g zu reduzieren.

Als Ammoniummolybdat angewandtes MoO_3	Angewandtes KJ	Gefundenes MoO_3	Fehler
g	g	g	g
0.2585	0.5	0.2580	-0.0005
0.2995	0.5	0.2991	-0.0004
0.2524	0.5	0.2513	-0.0011
0.2446	0.5	0.2457	+0.0011
0.2903	0.5	0.2914	+0.0011
0.2798	0.5	0.2808	+0.0010
0.2656	0.5	0.2663	+0.0007

Angewandtes MoO_3 in NaOH_4 gelöst	Angewandtes KJ	Gefundenes MoO_3	Fehler
g	g	g	g
0.2273	0.5	0.2281	+0.0008
0.2052	0.5	0.2062	+0.0010
0.3474	0.5	0.3467	-0.0007

III. Rückoxydationsmethode.

Wir konnten, wie oben angegeben, bei unserer Untersuchung der Methode von MAURO und DANESI nachweisen, daßs beim Freiwerden großer Mengen von Jod im Digerierkolben dieses auf die Reaktion in umgekehrter Weise zurückwirkt. Auch bei der Methode von FRIEDHEIM und EULER bemerkten wir, daßs, wenn das Jod aus dem zweiten Kölbchen in den ersten zurücktrat und sich mit der heißen Lösung mischte, bei der Titration zu niedrige Zahlen gefunden wurden. Geringe Mengen von Normaljodlösung, die zu der reduzierten Molybdänsäure unter einer Atmosphäre von Kohlendioxyd gegeben wurden, entfärbten sich sofort beim Erhitzen der Lösung. Nach dieser langsamen Einwirkung des Jods in saurer Lösung schien es möglich, die vollständige Oxydation der Molybdänsäure in alkalischer Lösung, die etwas Weinsäure oder eine andere organische Säure zur Verhinderung der Fällung enthielt, zu erreichen. In dieser Richtung wurden mehrere Versuche mit den bei den obigen Bestimmungen erhaltenen Rückständen ausgeführt. Die Bestimmung des Jods im Destillat hatte bei diesen Versuchen

ergeben, daß die Reduktion bis zu den bestimmten Punkten eine vollständige war. Die zurückbleibenden Lösungen wurden mit 1 g Weinsäure versetzt, durch Natriumbikarbonat neutralisiert und für 1 oder 2 Stunden mit einem Überschuß von Jodnormallösung stehen gelassen. Das überschüssige Jod wurde dann mit Normallösung von arseniger Säure bestimmt und es fand sich, daß die so gefundenen Zahlen sehr nahe übereinstimmten mit denen, welche sich aus der Titration der Destillate ergeben hatten.

Da die Verhältnisse, welche zu einer vollständigen Oxydation führten, nun bekannt waren, wurden Versuche gemacht, ob sich die Reaktion nicht in einem offenen Kolben ausführen lassen könnte. Naturgemäß mußte auch unter diesen Bedingungen die Luft wie bei den früheren Versuchen oxydierend auf die Jodkaliumlösung wirken. Da sich aber die Menge der freien Jodwasserstoffsäure um so mehr verringert, je mehr das Molybdän reduziert wird, und alles Jod aus der Flasche, welche während des Kochens mit Dampf gefüllt ist, entfernt wird, schien es möglich, die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs so weit auszuschließen, daß sie bei der Bestimmung des Molybdäns im Rückstand nicht hindernd in den Weg trat. Die Lösung muß zu diesem Zweck nach dem Kochen verdünnt und sorgfältig abgekühlt werden. Ammoniummolybdat in 0.1 — 0.3 g Molybdänsäure entsprechenden Mengen, 0.5 g Jodkalium, 20 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.20) — die gleichen Verhältnisse, wie sie nach der Methode von FRIEDHEIM und EULER angewandt wurden — brachte man in einen 100 ccm enthaltenden enghalsigen Erlenmeyerkolben und kochte die Lösung, bis das Volum sich auf 25 ccm verringert hatte. Die Lösung wurde dann verdünnt, mit Natriumbikarbonat neutralisiert und mit einem Überschuß von Normaljodlösung versetzt. Um einen Verlust an Lösung während des Kochens zu verhindern, wurde eine geeignet abgeschnittene Chlorcalciumkugelhöhre lose in den Hals des Kolbens gesetzt, wie die nebenstehende Figur zeigt. Kleine Stückchen von Bimsstein, die sorgfältig mit Salzsäure ausgekocht waren, ermöglichten ein ruhiges Kochen. So lange die reduzierte Lösung sauer ist, wird sie durch Luft kaum beeinflusst, dagegen wird die alkalische Lösung an der Luft leicht oxydiert. Es muß daher Sorge genommen werden, daß entweder das Jod zugefügt wird, bevor die Lösung alkalisch reagiert, oder daß die Lösung beim Zufügen des Alkalis und Jods möglichst



Fig. 2.

wenig mit der Luft in Berührung gebracht wird. Am sichersten ist es, die reduzierte Lösung mit 1 g Weinsäure zur Verhinderung der Fällung des Molybdäns versetzt, unter Zufügung eines Überschusses von ungefähr 8 ccm Jodlösung in einen kleinen Kolben zu bringen. Dieser Kolben wird mit einem mit Parafin bestrichenen Gummistopfen geschlossen, durch welchen ein Trichter mit einem Glashahn geht, während auf der anderen Seite ein WILLVARRENTRAPP'scher Absorptionsapparat angeschlossen ist, dessen Füllung mit Jodkaliumlösung etwa während des Aufwallens entweichendes Jod absorbiert. Bei einigen Bestimmungen wurde zunächst mit neutralem Alkalikarbonat neutralisiert, da dasselbe geringeres Aufschäumen bewirkt. Die schließliche Neutralisation ist aber immer mit Bikarbonat auszuführen.

Am sichersten läßt sich die Titration ausführen, wenn man die reduzierte Lösung mit 1 g Weinsäure in einen Literkolben bringt, mit Ätznatron fast neutralisiert und schließlich mit einem Überschuss von Natriumbikarbonat deutlich alkalisch macht, indem man den Kolben zugleich schräg legt, um einen Verlust während des Aufbrausens zu vermeiden. Die Jodlösung muß dann unmittelbar im Überschuss hinzugesetzt werden, da sonst leicht eine Luftoxydation eintritt.

Wenn die Neutralisation richtig ausgeführt ist, soll die Jodfarbe der Lösung nach ungefähr 15 Minuten fast verschwunden sein. Zur vollständigen Oxydation läßt man die verschlossene Flasche, vor Sonnenlicht geschützt, 1—2 Stunden in Ruhe stehen und bestimmt dann den Überschuss an Jod mit einer Normallösung von arseniger Säure. Da sich besonders bei Anwendung von Ätznatron und Natriumbikarbonat zur Neutralisation leicht eine geringe Menge von Jodat bilden kann, ist es besser, die Lösung jedesmal mit verdünnter Salzsäure nach der Titration mit arseniger Säure schwach anzusäuern und dann mit Thiosulfat die Spuren von Jod, welche aus dem Jodat herrühren, zu bestimmen. Das Verhältnis 126.85:144 giebt die Beziehung an zwischen der ganzen Menge Jod, welche bei dem Rückoxydationsprozesse verbraucht wurde, und der daraus berechneten Menge der angewandten Molybdänsäure. In der unten folgenden Tabelle sind die Mengen von Molybdänsäure, welche als Ammoniummolybdat angewandt wurden und die aus dem bei der Rückoxydation verbrauchten Jod berechneten Mengen von Molybdänsäure angeführt.

Als Ammoniummolybdat angewandtes MoO_3	Angewandtes KJ	Gefundenes MoO_3	Fehler	Neutralisiert mit
g	g	g	g	
0.1640	0.5	0.1639	-0.0001	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$
0.1692	0.5	0.1681	-0.0011	" "
0.1666	0.5	0.1661	-0.0005	" "
0.1517	0.5	0.1517	0.0000	NaHCO_3
0.2530	0.5	0.2537	+0.0007	"
0.1636	0.5	0.1637	+0.0001	"
0.1702	0.5	0.1702	0.0000	"
0.1520	0.5	0.1518	-0.0002	"
0.1642	0.5	0.1652	+0.0010	"
0.4560	0.75	0.4560	0.0000	"
0.1690	0.5	0.1683	-0.0007	$\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3$
0.0507	0.5	0.0519	+0.0012	" "
0.1663	0.5	0.1666	+0.0003	" "
0.0101	0.5	0.0095	-0.0006	" "
0.1639	0.5	0.1632	-0.0007	" "
0.1636	0.5	0.1625	-0.0011	" "
0.0507	0.5	0.0510	+0.0003	" "
0.1685	0.5	0.1683	-0.0002	" "
0.1514	0.5	0.1512	-0.0002	" "
0.1649	0.5	0.1646	-0.0003	" "

Mittlerer Fehler: -0.0001 g.

Die vorstehenden Resultate zeigen, daß sich die Molybdänsäure bequem und genau bestimmen läßt, indem man sie mit konz. Salzsäure und einem geringen Überschufs von Jodkalium bis zu einer bestimmten Konzentration einkocht, die zurückbleibende Lösung mit Ätznatron und Natriumbikarbonat neutralisiert, und die reduzierte Molybdänsäure mit Normaljodlösung zurückoxydiert.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1896.

Über die Bestimmung des Cadmiums als Oxyd.

Von

PHILIP E. BROWNING und LOUIS C. JONES.¹

In einer Abhandlung über die Bestimmung des Cadmiums² bespricht M. MUSPRATT die Methoden, welche bei der analytischen Bestimmung dieses Elementes in Anwendung sind. Er findet, daß die Fällung des Elements als Karbonat und Überführung desselben durch Erhitzen in das Oxyd zu niedrige Resultate ergibt, und glaubt, daß dieser Umstand auf die leichte Reduzierbarkeit des Cadmiums, besonders bei Gegenwart von organischer Substanz zurückzuführen ist. Um dieselbe zu vermeiden löst er das Karbonat in Salpetersäure, verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne und führt das Nitrat durch vorsichtiges Erhitzen in das Oxyd über. Auch bei dieser Behandlung fielen die Resultate zu niedrig aus, obgleich es sich ergab, daß das durch Erhitzen des Nitrats erhaltene Oxyd Spuren von Sulfat aus dem ursprünglich angewandten Cadmiumsulfat enthielt. Nach einer anderen Methode wurde das gefällte Karbonat sorgfältig filtriert und getrocknet und die Hauptmenge in einem gewogenen Porzellantiegel erhitzt. Dies Oxyd war vollkommen frei von Sulfat.³ Die am Filter zurückgebliebenen Mengen von Karbonat wurden in Salpetersäure gelöst, die Lösung und Waschwasser zur Trockne verdampft, und der Rückstand in einem gewogenen Tiegel erhitzt. Auch hier ergaben sich zu niedrige Resultate, was allerdings bei der umständlichen Manipulation kaum überraschen kann. Übrigens fügt MUSPRATT hinzu, daß die Resultate zufriedenstellend sind, wenn man das durch Erhitzen des Karbonats dargestellte Oxyd als Cd_2O in Rechnung bringt.

¹ Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE.

² *Journ. Soc. Chem. Ind.* 13, 211.

³ Nach MUSPRATT'S Theorie wird beim Erhitzen des Karbonats auch das Sulfat dissoziiert, während dies beim Erhitzen des Nitrats nicht der Fall ist.

Eine dritte Modifikation der Methode, welche sich von der vorigen nur dadurch unterscheidet, daß das Karbonat in einem Sauerstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz erhitzt wird, giebt bessere Resultate.

In einer früheren Mitteilung aus unserem Laboratorium¹ bediente sich der eine von uns der Karbonatmethode zur Bestimmung des Cadmiums nach Trennung desselben vom Kupfer. Die Filtration wurde in einem Goochtiiegel ausgeführt und die Resultate waren durchaus zufriedenstellend. In dieser Mitteilung möchten wir zeigen, daß beim Filtrieren des Karbonats auf einer Lage von vorher erhitztem Asbest eine Reduktion völlig vermieden wird, der ganze Karbonatprozeß bedeutend vereinfacht ist und sich damit unter die guten analytischen Methoden einreicht. Der Gehalt der bei der Untersuchung angewandten Cadmiumsulfatlösung wurde in der Weise bestimmt, daß man gewogene Teile der Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure zur Trockne verdampfte, den Rückstand zur schwachen Rotglut erhitzte und als wasserfreies Cadmiumsulfat zur Wägung bringt. Das Mittel von mehreren nahe übereinstimmenden Versuchen ergab den Gehalt der Lösung. Abgemessene Mengen derselben wurden in heißem Wasser gelöst, auf ungefähr 300 ccm verdünnt und eine 10%ige Lösung von Kaliumkarbonat langsam unter beständigem Rühren hinzugefügt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Das ausgefällte Karbonat wurde nun 15 Minuten lang gekocht und dadurch in krystallinische Form übergeführt. Nach dem Filtrieren im Goochtiiegel wurde es sorgfältig gewaschen, getrocknet und bei Rotglut bis zu konstantem Gewicht erhitzt. Bei einigen Versuchen wurde das Oxyd nach dem Wägen mit einigen Tropfen Salpetersäure behandelt und von neuem bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Doch ergab sich dabei niemals eine wahrnehmbare Differenz. Die weiter unten folgende Tabelle giebt die Resultate wieder.

Wie man sieht, fallen die Resultate im allgemeinen etwas zu hoch aus, was wahrscheinlich auf dem Einschluss einer geringen Menge von Alkalikarbonat beruht. Um diese Annahme zu beweisen, wurde ein Oxyd, welches ein Plus von 0.0007 g ergeben hatte, in Salpetersäure gelöst und das Kalium nach der Überchlorsäuremethode von KREIDER¹ bestimmt. Es ergab sich eine 0.0006 g Kaliumkarbonat entsprechende Menge von Kalium. Dagegen fanden

¹ BROWNING, *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* 46, 280, s. *Diese Zeitschr.* 5, 492 R.

² *Diese Zeitschr.* 10, 277.

wir bei einem anderen Oxyd, welches keinen Fehler zeigte, nur 0.0002 g Karbonat. In der Hauptsache zeigen unsere Resultate, dafs die Karbonatmethode zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums mit Erfolg angewandt werden kann, ohne dafs man gezwungen ist den umständlichen Weg MUSPRATTS's zu befolgen.

No.	Angewandtes CdO g	Gefundenes CdO g	Fehler
1	0.1140	0.1143	+0.0003
2	0.1142	0.1137	−0.0005
3	0.1141	0.1148	+0.0007
4	0.1141	0.1148	+0.0007
5	0.1142	0.1146	+0.0004
6	0.1143	0.1147	+0.0004
7	0.1143	0.1144	+0.0001
8	0.1139	0.1146	+0.0007
9	0.1270	0.1272	+0.0002
10	0.1279	0.1283	+0.0004
11	0.1272	0.1281	+0.0009
12	0.1278	0.1281	+0.0003
13	0.2556	0.2561	+0.0005
14	0.2550	0.2547	−0.0003
15	0.1272	0.1279	+0.0007
16	0.1281	0.1288	+0.0007
17	0.1274	0.1278	+0.0004
18	0.1284	0.1290	+0.0006
19	0.1271	0.1277	+0.0006
20	0.1278	0.1285	+0.0007
21	0.2555	0.2555	±0.0000

The Kent Chemical Laboratory of Yale College, New-Haven, Conn.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1896.

Über die Reduktion der Vanadinsäure durch Jod- und Bromwasserstoffsäure und die volumetrische Bestimmung derselben durch Titration in alkalischer Lösung mit Jod.

Von

PHILIP E. BROWNING.¹

Die Reduktion der Vanadinsäure, resp. des Pentoxyds zum Tetroxyd durch Einwirkung von Jod und Bromwasserstoffsäure ist schon früher zur volumetrischen Bestimmung des Vanadins angewandt worden. HOLVERSCHEIT² hat gezeigt, daß beim Behandeln eines Vanadats mit Kaliumbromid und starker Salzsäure Brom beim Kochen frei wird, und zwar zeigt die Bestimmung desselben durch Einleiten in eine Jodkaliumlösung und Titration des ausgefallten Jods, daß die Reduktion bis zum Tetroxyd gegangen ist. Diese Methode soll sehr zufriedenstellende Resultate ergeben.

FRIEDHEIM empfiehlt in einer neueren Abhandlung³ diese Methode gleichfalls, und zeigt durch eine sorgfältig ausgeführte Reihe von Bestimmungen, daß das Pentoxyd auch beim Kochen mit Jodkalium und Schwefelsäure in das Tetroxyd übergeführt wird, daß ferner die Reduktion weiter bis zum Trioxyd geführt werden kann, wenn man an Stelle der Schwefelsäure konz. Salzsäure anwendet. Nach beiden Methoden wird das in Freiheit gesetzte Jod in eine Jodkaliumlösung geleitet und in der üblichen Weise bestimmt.

In einer früheren Abhandlung⁴ habe ich gezeigt, daß man Vanadinsäure bequem bestimmen kann, indem man dieselbe mittels Weinsäure zum Tetroxyd reduziert und dieses im Niederschlag durch direkte Oxydation mit Normaljodlösung bestimmt, nachdem die Lösung abgekühlt und durch Bikarbonat alkalisiert ist. Die Möglichkeit der Ausführung dieser Oxydationsmethode nach der

¹ Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE.

² Dissertation (Berlin 1890).

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2067.

⁴ *Diese Zeitschr.* 7, 158.

vorausgehenden Reduktion mit Brom- und Jodwasserstoffsäure führte zu den Versuchen, welche in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden sollen. Die Vorteile bei dieser Behandlung des Niederschlages sind auf der Hand liegend. Die allgemeine Methode ist ja auch schon bei einer Reihe von Bestimmungen in unserem Laboratorium mit Vorteil angewandt worden. In erster Linie ist der komplizierte Apparat für die Destillation und Aufsammlung des Broms oder Jods nicht notwendig, da ein gewöhnlicher Erlenmeyerkolben für die ganze Reaktion genügt. In Fällen, wo der Destillationsprozess vorzuziehen ist, kann der Niederschlag zur Kontrolle nach unserer neuen Methode behandelt werden und die Resultate nach beiden Methoden werden dann einander ergänzen.

Für die vorliegenden Bestimmungen wurde eine Lösung von Ammoniumvanadat hergestellt und der Gehalt derselben in der Weise bestimmt, dass man abgemessene Mengen in einen Platintiegel zur Trockne verdampfte und mit einem Tropfen von Salpetersäure erhitzte und zur Wägung brachte. Die zunächst ausgeführte Reduktion mit Jodwasserstoffsäure ging in folgender Weise vor sich: Abgemessene und gewogene Portionen des Ammoniumvanadats wurden in einen Erlenmeyerkolben gebracht, die in der Tabelle angegebenen Mengen von Jodkalium in 10%iger Lösung und schliesslich 10 ccm einer halb verdünnten Schwefelsäure hinzugefügt. Die Lösung wurde dann gekocht, bis die Dämpfe von Jod nicht mehr sichtbar waren und in dem entweichenden Dampf durch rotes Lackmuspapier¹ kein freies Jod mehr nachgewiesen werden konnte. Dieser Punkt war erreicht, wenn das Volum der Flüssigkeit bis auf 35 ccm verringert war. Bei Anwendung grosser Mengen von Jodkalium zeigte die Lösung eine grüne Farbe, die auf der Gegenwart von in der Jodwasserstoffsäure gelösten Jod und von blauen Vanadiumtetroxyd beruhte. Bei Anwendung kleiner Mengen von Jodkalium war die Farbe blau. Der Kolben wurde nun von der Flamme entfernt, der Inhalt durch Ätzkali² fast neutralisiert, abgekühlt und die Neutralisation durch Hinzufügen von Natriumbikarbonat im Überschuss vervollständigt. Zugleich wurden einige Tropfen von Weinsäurelösung hinzugefügt, um die Fällung des Tetroxyds zu

¹ GOOCH und MAR, *Amer. Journ. Sc. and Arts* [3] 39, 400.

² Das Ätzkali musste bei diesen Bestimmungen frei von Alkohol sein, da die Lösung später längere Zeit mit Jod in Berührung war. Die Ätzkalilösung war dargestellt durch Mischen von Bikarbonatlösung mit Ätzkalkkali in bestimmtem Verhältnis und Abfiltrieren des Calciumkarbonats.

verhindern. Die abgekühlte Lösung wurde mit einer Lösung von Jod in Jodkalium in geringem Überschufs versetzt, deren Menge leicht zu bestimmen ist, da die Jodlösung sofort entfärbt wird, wenn sie sich mit der Vanadintetroxydlösung mischt. Sobald die Lösung einen deutlichen Überschufs von Jod enthält, wird der Kolben mit einem mit Paraffin bestrichenen Stopfen verschlossen und 30 Minuten der Ruhe überlassen. Wenn nach 15 Minuten die Farbe des Jods nicht mehr verschwindet, ist die Oxydation beendet, doch habe ich meistens die Lösungen, um ganz sicher zu gehen, noch einige Zeit länger stehen gelassen. Der Überschufs an Jod wird nun durch eine Normallösung von arseniger Säure, die auf die Jodlösung sorgfältig eingestellt ist, zurücktitriert, Stärkelösung zugefügt und die blaue Farbe mit einigen Tropfen Jodlösung wieder hervorgerufen. Die Menge an Normallösung der arsenigen Säure, welche notwendig war, um die Farbe verschwinden zu lassen, ist von der gesamten Menge der zur Oxydation des Vanadiums verbrauchten Jodlösung abzuziehen, und es ergibt sich dann die Menge Jod, welche nötig war, um das Vanadium vom Tetroxyd in das Pentoxyd überzuführen. Die Resultate folgen in der untenstehenden Tabelle.

No.	Angewandtes V_2O_5 g	Gefundenes V_2O_5 g	Fehler	Angewandtes KJ g	Angewandte H_2SO_4 ccm
1	0.1699	0.1690	-0.0009	1	10
2	0.1704	0.1699	-0.0005	1	10
3	0.1706	0.1700	-0.0006	1	10
4	0.1702	0.1692	-0.0010	1	10
5	0.3613	0.3620	+0.0007	1.5	10
6	0.1805	0.1803	-0.0002	1	10
7	0.3614	0.3620	+0.0006	1.5	10
8	0.1811	0.1814	+0.0003	1	10
9	0.1807	0.1815	+0.0008	1	10
10	0.3613	0.3620	+0.0007	1.5	10
11	0.3679	0.3674	-0.0005	1.5	10
12	0.3612	0.3608	-0.0004	1.5	10
13	0.2893	0.2907	-0.0014	1.5	10
14	0.3456	0.3448	-0.0008	1.5	10
15	0.3453	0.3448	-0.0005	1.5	10
16	0.3907	0.3912	+0.0005	2	10
17	0.3908	0.3898	-0.0010	1	10
18	0.3906	0.3921	+0.0015	2	10
19	0.3909	0.3912	+0.0003	1.5	10

Die Bestimmungen sind durchaus zufriedenstellend, da der mittlere Fehler -0.0002 g nicht übersteigt. Es muß darauf hingewiesen werden, daß große Mengen von Jodkalium Maximalfehler ergaben, die wahrscheinlich darauf beruhen, daß die Jodwasserstoffsäure Jod zurückhält.

Die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure wurde in genau derselben Weise untersucht. Es fand sich, daß bei einer Volumverminderung der Flüssigkeit auf 25 ccm die blaue Farbe erschien. Die Abwesenheit von freiem Brom im entweichenden Dampf wurde durch ein befeuchtetes Jodkaliumpapier nachgewiesen. Wenn das Kochen nicht bis zu dem Punkt, wo die blaue Farbe der Lösung erscheint, fortgesetzt wird, ergeben sich zu niedrige Resultate, die auf eine unvollständige Reduktion schließen lassen. Die Bestimmungen ergaben folgende Zahlen:

No.	Angewandtes V_2O_5 g	Gefundenes V_2O_5 g	Fehler	Angewandtes KJ g	Angewandte H_2SO_4 ccm
1	0.1890	0.1876	-0.0014	1	10
2	0.1886	0.1886	± 0.0000	2	10
3	0.1885	0.1882	-0.0003	1	10
4	0.1885	0.1886	$+0.0001$	1.5	10
5	0.1881	0.1873	-0.0008	1.5	10
6	0.1886	0.1882	-0.0004	2	10
7	0.3907	0.3894	-0.0013	2	10
8	0.3907	0.3903	-0.0004	2	10
9	0.3907	0.3894	-0.0013	2	10
10	0.3909	0.3889	-0.0020	2	10
11	0.3911	0.3903	-0.0008	1.5	10
12	0.3902	0.3900	-0.0002	2.5	10

Mittlerer Fehler -0.0007 .

The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1896.

Über eine jodometrische Methode zur Bestimmung des Phosphors im Eisen.

Von

CHARLOTTE FAIRBANKS.¹

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung² aus unserem Laboratorium wurde gezeigt, daß Molybdänsäure in saurer Lösung durch Jodwasserstoffsäure zu dem Oxyd Mo_2O_5 reduziert wird, während in alkalischer Lösung das so erhaltene Reduktionsprodukt durch Normaljodlösung wieder oxydiert wird.

In saurer Lösung: $2\text{MoO}_3 + 2\text{HJ} = \text{Mo}_2\text{O}_5 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

In alkalischer Lösung: $\text{Mo}_2\text{O}_5 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MoO}_3 + 2\text{HJ}$.

Diese Reaktionen zeigen nun einen Weg für die Bestimmung des Phosphors in Phosphomolybdaten. BLAIR und WHITFIELD³ zeigten in einer sehr sorgfältig ausgeführten Arbeit, daß die Ammoniumphosphomolybdate, wenn sie nach den gewöhnlich bei Bestimmung des Phosphors in Eisen oder Eisenrückständen angewandten Bedingungen gefällt werden, einer bestimmten Verbindung entsprechen. Sie geben als Formel für dieses Phosphomolybdat die folgende an: $24\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Es kommen danach also 1.794 Teile Phosphor auf 100 Teile Molybdänsäureanhydrid.

Wenn wir nun bedenken, daß die zur Wiederoxydation reduzierter Molybdänsäure notwendige Jodmenge verhältnismäßig groß ist und daß die Menge der Molybdänsäure, verglichen mit der Menge des Phosphors in dem Phosphomolybdat, ebenfalls beträchtlich ist, so läßt sich hieraus eine Methode von theoretisch bedeutender Genauigkeit ableiten.

Meine Versuche bezogen sich besonders auf die Ammoniumphosphomolybdate, wie sie nach den angewandten Methoden der

¹ Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE.

² Siehe die vorstehende Abhandlung.

³ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 17.

Eisenanalyse erhalten werden. Die Niederschläge wurden mit Jodkalium in starker Salzsäurelösung und unter sorgfältig ausprobierten Bedingungen behandelt, der so erhaltene Niederschlag durch Bikarbonat neutralisiert und die reduzierte Molybdänverbindung durch Titration mit Jod in Molybdänsäure zurückgeführt.

Die Angaben, welche BLAIR und WHITFIELD zur Darstellung der Ammoniummolybdatverbindungen gab, sind folgende:

100 g Molybdänsäureanhydrid werden mit 400 ccm destilliertem Wasser und 80 ccm konz. Ammoniak vermischt und nach dem Filtrieren der Flüssigkeit 300 ccm Salpetersäure und 700 ccm Wasser zugefügt. Diese Lösung soll für lange Zeit beständig sein, doch geht man sicher, wenn man jedesmal die zu verwendende Lösung filtriert.

Zur Darstellung einer Normallösung von Phosphor wurden 1.2 g Phosphorsalz in einem Liter Wasser gelöst und der Gehalt der Lösung genau bestimmt, indem gemessene Teile der Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand erhitzt und als Natrium-Metaphosphat gewogen wurde.

Phosphorfreie Eisenlösung, die zur Darstellung von genauen Mischungen von Phosphor und Eisen für diese Versuche notwendig war, wurde durch Erhitzen von Eisenoxalat und Lösen des so erhaltenen Ferrioxys in Salzsäure dargestellt. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand über der Flamme erhitzt, und dann mit Salpetersäure befeuchtet noch zweimal zur Trockne verdampft. Jede Spur von Chlorid war hierdurch zerstört.

Da nach der gewöhnlichen Bestimmung¹ des Phosphors im Eisen Kaliumpermanganat zugefügt wird, um die vollständige Oxydation des Phosphors zur *o*-Phosphorsäure zu bewirken, mußte für den vorliegenden Versuch erst nachgewiesen werden, daß dieser Zusatz für den folgenden Prozeß nicht schädlich war. Die kochende Lösung des Eisennitrats wurde mit einer genügenden Menge Permanganat versetzt, so daß die kochende Lösung deutlich gefärbt war, und dann mit einer geringen Menge von Weinsäure entfärbt. Da ein Überschufs der Weinsäure die Fällung des Ammoniumphosphomolybdats hindern konnte, versetzte man die Lösung mit Ammoniak, bis ein geringer Niederschlag oder Rotfärbung eintrat, und fügte darauf vorsichtig wieder so viel verdünnte Salpeter-

¹ DROWN, *Transact. Amer. Inst. Min. Engin.*, S. 93.

säure zu, bis die Lösung ein klares Gelb zeigte. Gewöhnlich wurden 4 oder 5 g freies Oxyd bei jeder Bestimmung angewandt.

Bestimmte Mengen der Eisennitrat- und Phosphorsäurelösung wurden auf ein Volum von nicht weniger als 150 und nicht mehr als 300 ccm verdünnt und in einen gewöhnlichen 500 ccm Kolben gebracht. Sie wurden dann auf dem Wasserbade sorgfältig auf genau 85° C. erhitzt (bei höherer Temperatur fällt leicht Molybdänsäure aus) und mit 40 ccm der filtrierten Ammoniummolybdatlösung versetzt. Die Kolben wurden dann verschlossen und fünf Minuten lang geschüttelt. Der Niederschlag wurde auf einem Asbestfilter abgesaugt, drei- oder viermal zuerst mit 10%iger Salpetersäure und dann mit einer 1%igen Lösung von Kaliumnitrat gewaschen.

Es schadet nichts, wenn an den Seiten des Kolbens eine geringe Menge von Niederschlag hängen bleibt, denn Kolben, Stopfen und Tiegel werden zum Schluss mit Ammoniak gewaschen. Das Asbestfilter wird nun in einen 100 ccm Kolben gebracht, der Kolben, in welchem die Fällung stattgefunden hatte, mit einer Mischung von 5 ccm Ammoniak und 10 ccm Wasser gewaschen und mit den so erhaltenen Waschwassern die inneren Seiten des Goochtiegels abgespült, so daß sie in den 100 ccm Kolben einfließen können. Es wurde nun 25 ccm konz. Salzsäure und bei einer Phosphormenge von 0.006 g 0.5 g Jodkalium zugefügt. Betrug die Menge des Phosphors mehr als 0.006 g, so ist etwas mehr Jodkalium anzuwenden. Die Versuche ergaben indessen, daß man nur $\frac{1}{2}$ g mehr Jodkalium anwenden darf, als die theoretische Menge beträgt, da sonst die Reduktion weiter geht. Ebenso darf man das Kochen nicht fortsetzen, wenn das anfängliche Volum von 40 ccm auf 25 ccm verringert ist.

Das Kochen wird in gleicher Weise ausgeführt wie in der vorstehenden Abhandlung von GOOCH und FAIRBANKS „Über die Bestimmung der Molybdänsäure“ näher beschrieben ist. Ebenso gelten bezüglich der Neutralisation der Lösung, dann für die Bestimmung des überschüssigen Jods mit arseniger Säure, und die schließliche Titration des aus etwa gebildetem Jodat durch Salzsäure freiwerdenden Jods genau die gleichen Vorschriften der angeführten Abhandlung.

In der folgenden Tabelle sind die Fehlerangaben auf die angewandten und gefundenen Phosphormengen bezogen, die auf 100 berechneten Fehler beziehen sich auf 10 g angewandtes Material, dem Maximum der bei Eisen- oder Stahlanalysen verwandten Menge.

No.	Angewandter P g	Gefundener P g	Fehler g	Fehler %	Neutralisiert mit
I	0.002727	0.0027787	+0.000051	+0.0005	NaHCO ₃
II	0.001812	0.0017439	-0.000069	-0.0007	NaOH + NaHCO ₃
III	0.000909	0.000914	+0.000005	+0.00005	NaOH + NaHCO ₃
IV	0.003508	0.003262	-0.000246	-0.002	NaOH + NaHCO ₃
V	0.005454	0.005417	-0.000037	-0.0003	NaHCO ₃
VI	0.001818	0.001861	+0.000043	+0.0004	NaOH + NaHCO ₃
VII	0.003636	0.003716	+0.000080	+0.0008	NaHCO ₃
VIII	0.000909	0.000988	+0.000079	+0.0007	NaHCO ₃
IX	0.000363	0.000289	-0.000074	-0.0007	NaOH + NaHCO ₃
X	0.008180	0.008179	-0.000001	-0.00001	NaHCO ₃

Der Fehler der vierten Bestimmung ist so außergewöhnlich groß, daß er wohl auf irgend einem speziellen Unfall beruht, doch ist das Resultat angeführt, da kein direkter Grund für den Ausschluß desselben vorliegt. Bei allen Versuchen, mit Ausnahme von No. IX, wurden 4—5 g reines Eisenoxyd angewandt, bei No. IX 2.5 g. Die ersten neun Bestimmungen wurden mit 0.5 g Jodkalium ausgeführt. Versuch IX erfordert theoretisch eine größere Menge und es wurden daher 0.75 g angewandt.

Die vorstehenden Versuche zeigen, daß zufriedenstellende Resultate bei der Bestimmung des Phosphors im Eisen erhalten werden können, wenn man das Ammoniumphosphomolybdat nach den gewöhnlichen Methoden fällt, mit Jodkalium und Salzsäure reduziert, den Rückstand mit Natriumbikarbonat neutralisiert und mit Normaljodlösung zurückoxydiert.

Zum Schluß spreche ich Herrn Prof. GOOCH meinen Dank für seine freundliche Hilfe und Ratschläge bei dieser Arbeit aus.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1896.

Über die Existenz des Selenmonoxyds.

Von

A. W. PEIRCE.¹

Nach BERZELIUS' Ansicht beruht der Geruch nach verfaultem Kohl, welcher beim Verbrennen des Selens an der Luft entsteht, auf der Bildung eines niedrigeren gasförmigen Selenoxyds, welches er Selenmonoxyd nannte. Das gleiche Oxyd soll sich bilden, wenn Selensulfid in einer ungenügenden Menge von Königswasser gelöst wird, ferner bei der Destillation eines Gemisches von Selen und Selendioxyd und bei Einwirkung von Schwefel auf Selendioxyd. SACC² erwähnt, daß es ihm nicht möglich war, ein solches Oxyd zu erhalten und schreibt das Auftreten des charakteristischen Geruches dem unter diesen Verhältnissen zugleich gebildeten Selenwasserstoff zu. Sehr geringe Spuren der Wasserstoffverbindung genügen, um einen sehr intensiven Geruch hervorzubringen und Spuren von Feuchtigkeit können die Entstehung des Selenwasserstoffes bedingen, wenn die Reaktion unter solchen Umständen stattfindet, daß das Wasser auf elementares Selen einwirken kann. Beim Verbrennen des Selens an der Luft oder beim Oxydieren des Sulfids mit Königswasser ist ja nun jedenfalls Feuchtigkeit zugegen und bei der starken Hygroskopizität des Selendioxyds wird ein absoluter Ausschluss von Feuchtigkeit bei Destillation mit Selen oder Reduktion desselben mit Schwefel kaum möglich sein.

Bis vor kurzem war nun auch die Nichtexistenz des Selenmonoxyds allgemein angenommen, doch hat gerade in letzter Zeit CHABRIÉ³ bei Gelegenheit einer Arbeit über die organischen Verbindungen des Selens die Behauptung aufgestellt, daß es dennoch ein Monoxyd gebe und daß dasselbe ein fester Körper sei. CHABRIÉ giebt

¹ Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE.

² *Ann. Chim. Phys.* [3] 21, 119.

³ *Ann. Chim. Phys.* [6] 20, 273.

an, daß beim Erhitzen des Selens an der Luft eine Gewichtszunahme stattfindet. Bei 100° ist die Zunahme sehr gering, doch entspricht sie bei 180° ungefähr der Bildung eines Selenmonoxyds. Weiter behauptet er, daß diese Gewichtszunahme nicht auf der Bildung des Dioxyds beruhen könnte, da diese Verbindung, wenn sie sich bildete, jedenfalls in krystallinischer Form sichtbar werden würde und das Selen zugleich einen Gewichtsverlust erleiden müßte. Er ist seiner Annahme so sicher, daß er sogar auf dieser angeblichen Gewichtszunahme des Selens beim Erhitzen auf 180° eine Bestimmungsmethode des Selens begründen will. Das Selen, mit welchem CHABRIÉ diese Untersuchungen ausführte, war dargestellt, indem verschiedene organische Verbindungen des Selens mit aromatischen Körpern durch Salpetersäure oxydiert wurden und das entstandene Oxydationsprodukt durch Natriumsulfit und Salzsäure reduziert und über Glaswolle filtriert wurde. Der Körper wurde dann bei 100° getrocknet und das so erhaltene Produkt als Selen in Rechnung gebracht, ergab Zahlen, welche den von der Theorie geforderten Formeln entsprachen.

	I.	II.	III.
Se gefunden	0.0347	0.0680	0.0406
Se berechnet	0.0349	0.0678	0.0414
	-0.0002	+0.0002	-0.0008

Andere Analysen derselben Verbindungen, bei welchen das Selen bei 180° anstatt bei 100° getrocknet wurde, ergaben ein viel höheres Gewicht des Selens und führten zu der Annahme, daß das Element zum Monoxyd oxydiert war.

	I.	II.	III.	IV.
SeO (?) gefunden	0.0301	0.0525	0.0523	0.0517
SeO berechnet	0.0301	0.0517	0.0504	0.0498
	0.0000	+0.0008	+0.0019	+0.0019

Wenn CHABRIÉ konstatiert hätte, daß das bei 100° getrocknete Selen in der That beim fortgesetzten Erhitzen auf 180° zu einem konstanten, dem Monoxyd entsprechenden Gewicht zugenommen hätte, so würde der Beweis für die Existenz desselben ein annehmbarer gewesen sein, indessen zeigte CHABRIÉ nur, daß das aus einer Probe seiner Verbindung hergestellte Selen bei 100° getrocknet und als elementares Selen verrechnet, die seiner Theorie entsprechenden Resultate ergeben hatte, während er beim Trocknen des Selens bei

180°, um für seine Formeln passende Zahlen zu erhalten, die Annahme der Bildung eines Monoxyds machen mußte.

KRAFFT und KASCHAU¹ haben nun aber gezeigt, daß die Zusammensetzung und Konstitution, welche CHABRIÉ seinen Selenverbindungen zuschreibt, wenigstens bei einigen derselben nicht richtig sein kann. Es ist deshalb jedenfalls wünschenswert, daß die Frage der Oxydation des Selen bei 180° von neuem in nähere Untersuchung gezogen wird.

Ich habe Selen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann verschieden lange Zeit auf 180° erhitzt. In keinem einzigen Falle habe ich die geringste Gewichtszunahme konstatieren können. Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Beobachtungen. Das Selen wurde als Dioxyd, welches nach der in früheren Abhandlungen beschriebenen Methode dargestellt war, abgewogen und in einigen Fällen mit schwefliger Säure in anderen mit Jodkalium gefällt. Das bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknete Selen wurde dann auf die unten näher angegebenen Temperaturen eine bestimmte Zeit lang erhitzt.

No.	Se bei 100° getrocknet	Temperatur	Zeitdauer Stunden	Se gefunden	Verlust
1	0.0356	110°	1/2	0.0350	0.0006
	0.0356	130°	1/2	0.0348	0.0002
2	0.0355	110°	1/2	0.0350	0.0005
	0.0355	130°	1/2	0.0347	0.0003
	0.0355	150°	1/2	0.0346	0.0001
3	0.0576	180°	8 1/2	0.0546	0.0030
4	0.0576	180°	8 1/2	0.0558	0.0018
5	0.3324	180°	2	0.3306	0.0018
6	0.3500	180°	1 1/2	0.3445	0.0055
7	0.4274	180°	1 1/2	0.4232	0.0042

Andere Experimente wurden zu dem Zwecke ausgeführt, um wenn möglich die Ursache des eingetretenen Gewichtsverluste nachzuweisen. Das Selen wurde in der gewöhnlichen Weise auf Asbest im GOOCH-Tiegel gesammelt und derselbe in eine weite Glasröhre gebracht, die horizontal in einem Luftbade so gelagert war, daß die Enden der Röhre auf beiden Seiten außerhalb des Bades sich

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 428.

befanden und abgekühlt blieben. Ein Luftstrom, der durch den vorher ausgeglühten Asbest gereinigt wurde, strich durch die Röhre und wurde dann vermittelt einer Saugpumpe durch einen kleinen mit Wasser gefüllten Absorptionsapparat gesogen. Ein in der Röhre befindlicher Thermometer, der bis auf das Selen herabreichte, gab die Temperatur desselben genau an. Bei langsamer Steigerung der Temperatur war zuerst keine Veränderung zu beobachten, doch bildete sich bei 180° ein Spiegel von rotem Selen an den kälteren Teilen der Röhre außerhalb des Bades, ging aber nicht bis in die Vorlage über. Nach langsamem Erhitzen und Erkalten wurde der Tiegel gewogen und der Verlust bestimmt. Die Röhre und der Absorptionsapparat wurden sorgfältig gewaschen, die Lösung angesäuert und mit Jodkalium versetzt, doch zeigte sich keine Ausfällung von Jod, die auf Bildung von seleniger Säure schliessen liefs. Der Verlust ist also allein der Verflüchtigung von Selen zuzuschreiben.

No.	Se bei 100° getrocknet	Temperatur	Zeitdauer Stunden	Se gefunden	Verlust
8	0.0706	180°	$2\frac{1}{2}$	0.0628	0.0078
9	0.0987	180°	$1\frac{3}{4}$	0.0948	0.0039 ¹
10	0.3192	180°	4	0.3121	0.0071
11	0.0983	180°	$3\frac{3}{4}$	0.0925	0.0049
12	0.0934	200°	2	0.0876	0.0058

Es ist also in jedem Falle, unabhängig von dem angewandten Reduktionsmittel oder Einzelheiten der Reduktion, ein Gewichtsverlust beim Erhitzen des Selen auf 180° zu konstatieren, der auf der Verflüchtigung von Selen beruht. Man kann nun mit einem besonders konstruierten Apparat das verflüchtigte Selen zurückhalten, und das Gewicht des auf 180° erhitzten Selen bleibt dann konstant. Eine kurze Trockenröhre mit eingeschliffenem Stopfen wurde an eine kleinere Röhre, die zu einer mit ausgeglühtem Asbest gefüllten Kugel erweitert war, angeschmolzen. Das Selen wurde dann auf einer Asbestunterlage abgewogen, in die weitere Röhre eingeführt und der ganze Apparat sorgfältig gewogen. Die Trockenröhre wurde nun in einem Luftbade erhitzt, während ein Luftstrom die Röhre in der Richtung zu den As-

¹ Kohlensäureatmosphäre an Stelle von Luft.

bestkugeln durchstrich, welche sich aufserhalb des Bades befanden. Es verflüchtete sich wiederum deutlich wahrnehmbar etwas Selen und setzte sich bis zu dem Asbest ab. Nach dem Abkühlen zeigte die Röhre und Inhalt absolut keine Gewichtsveränderung. Es sind demnach keine gasförmigen Produkte, welche den Gewichtsverlust verursachen, sondern es ist allein die Verflüchtigung von Selen selbst der Grund dafür.

Ich kann also in dieser Beziehung die Resultate von CHABRIÉ nicht bestätigen, obgleich ich unter genau denselben Bedingungen wie er gearbeitet habe. Der einzige Unterschied kann in dem Selen selbst liegen, welches bei den vorstehenden Bestimmungen aus reinem Dioxyd gewonnen wurde, während es bei CHABRIÉ's Untersuchung ein Oxydationsprodukt verschiedener organischer Verbindungen war. Es scheint mir kaum möglich, daß der Unterschied der Herkunft des Selens derartige Differenzen bei der Oxydation desselben durch die Luft verursachen kann.

Da es also unmöglich war, das Monoxyd als festen Körper nachzuweisen, habe ich einige weitere Versuche über die Oxydation des Selens beim Erhitzen von Mischungen desselben mit Selendioxyd ausgeführt, und zwar unter solchen Bedingungen, daß die Bildung gasförmiger Produkte, wie sie BERZELIUS beschreibt, wahrgenommen hätte werden müssen, selbst wenn sie nur in sehr geringer Menge entstanden sein würden.

Eine Hartglasröhre von passender Form, ungefähr 2 cm im Durchmesser und 65 cm lang, wurde sorgfältig gereinigt, getrocknet und an einem Ende zugeschmolzen. Durch das offene Ende wurden 0.0247 g reines Selendioxyd, das sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützt war, und 0.0250 g gepulvertes Selen eingeführt. Das offene Ende wurde dann derartig ausgezogen, daß es leicht mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt werden konnte und die ausgezogene Spitze an einer Stelle so verengert, daß sie später leicht abgeschmolzen werden konnte. Die Röhre wurde mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden und der Druck auf 4 mm verringert. Dann wurde die Röhre an der vorher bezeichneten Stelle abgeschmolzen und in einem Verbrennungsofen langsam erhitzt, bis der ganze Inhalt verdampft war, einige Minuten bei dieser Temperatur erhalten und dann abgekühlt. Jedesmal beim Abkühlen kondensierten sich die Seldämpfe zu dunklen metallischen Tropfen, die zu gröfseren Tropfen zusammenflossen, wie Quecksilberkugeln, und sich so von den Dioxyddämpfen zu trennen schienen. Diese Behandlung wurde in Zwischen-

räumen 6 mal wiederholt und der Inhalt der Röhre zeigte jedesmal dieselbe Erscheinung der Sublimation und Kondensation. Keine chemische Veränderung der beiden Substanzen konnte bemerkt werden. Die Luftpumpe wurde nun wieder angesetzt und die Luft ausgepumpt, bis kein Druck mehr vorhanden war; dann wurde das Ende der Röhre innerhalb der Gummiverbindung abgebrochen, doch blieb die Höhe der Quecksilbersäule die gleiche, als ob die Röhre wie zuerst geschlossen war. Beim Öffnen der Röhre konnte absolut kein Geruch wahrgenommen werden. Das Experiment wurde wiederholt mit der Abänderung, daß bei Anwendung von 0.073 g von jeder Substanz 7 Stunden lang nur auf 180° und schließlich 1 Stunde auf 200° erhitzt wurde. Beim Öffnen der Röhre, wie oben angeführt, ergab sich wiederum nicht die geringste Druckveränderung und der Inhalt war vollkommen geruchlos. Es wurde also unter diesen Bedingungen sicher kein gasförmiges Produkt gebildet.

Den vorstehenden Versuchen gemäß hat die Annahme der Existenz eines Selenmonoxyds, sei es in gasförmiger oder fester Form, durchaus keine Berechtigung. Der eigentümliche Geruch, den BERZELIUS dem Monoxyd zuschreibt, entsteht, wie SACC fand, und ich auch beobachtete, durch die Gegenwart geringer Spuren von Feuchtigkeit beim Erhitzen des Selens.

Zum Schluß sage ich Herrn Professor F. A. GOOCH für seine wertvollen Ratschläge im Laufe dieser Arbeit meinen Dank.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1896.

Kritische Studien zur volumetrischen Bestimmung von karbonathaltigen Alkalilaugen und von Alkalikarbonaten, sowie über das Verhalten von Phenolphthaleïn und Methylorange als Indikatoren.

Von

F. W. KÜSTER.

Schon vor Jahren hatte ich mehrfach beobachtet, daß die in den Hand- und Lehrbüchern der Volumanalyse zur Bestimmung karbonathaltiger Alkalilaugen angegebenen Methoden unter sich zum Teil recht beträchtlich abweichende Resultate liefern, ja, daß man sogar verhältnismäßig große Differenzen erhalten kann, wenn man sich für Parallelversuche zwar ein und derselben Methode bedient, aber kleine, scheinbar ganz nebensächliche Abänderungen nach den Vorschriften der verschiedenen Lehrbücher vornimmt. Ein Beispiel wird dies am besten zeigen.

Analyse einer karbonathaltigen Natronlauge.

a. Für je 10 ccm der Lauge wurden bei drei Versuchen mit Methylorange als Indikator¹ gebraucht²

42.46, 42.49 und 42.53 ccm $\frac{1}{2}$ normale Salzsäure, im Mittel 42.49 ccm.

Die Lauge enthielt also in 10 ccm 0.4899 g Natrium.

b. Zur Bestimmung des freien Alkalis mit Hilfe der Baryumchloridmethode wurde nach mehreren, von verschiedenen Autoren gegebenen Vorschriften gearbeitet.

¹ Über die bei dieser Bestimmung zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln siehe weiter unten.

² Für die Titrationen wurden nur von der Kaiserlichen Normal-Aichungskommission in Berlin beglaubigte Geräte verwandt und die von dieser Kommission für das Messen von Flüssigkeiten gegebenen Vorschriften (s. *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 540 ff.) auf das genaueste befolgt.

Methode 1: Nach SPIECKER¹ wurden in einem trockenen, gut verstopften Kolben 20 ccm der Lauge mit 20 ccm² Baryumchloridlösung (1:10) versetzt, gut durchgeschüttelt und nach dem Körnigwerden des Niederschlages durch ein trockenes Filter unter möglichstem Luftabschluß in ein trockenes Kölbchen filtriert. 20 ccm des Filtrates, entsprechend 10 ccm Lauge, brauchten mit Phenolphthalein auf farblos titriert bei drei unabhängigen Versuchen

33.60, 33.63 und 33.61 ccm $\frac{1}{2}$ normale Salzsäure, im Mittel **33.61 ccm.**

Hiernach enthielten 10 ccm der Lauge 0.3875 g Natrium als Hydroxyd, also $0.4899 - 0.3875 = 0.1024$ g als Karbonat.

Methode 2: Entsprechend der Vorschrift vieler Autoren³ wurden 20 ccm der Lauge im Meßkolben mit 50 ccm kohlensäurefreiem Wasser verdünnt, mit 20 ccm Baryumchloridlösung versetzt und auf 100 ccm aufgefüllt. 50 ccm des Filtrates, entsprechend 10 ccm Lauge, mit Phenolphthalein auf farblos titriert, brauchten

33.87, 33.93 und 33.91 ccm $\frac{1}{2}$ normale Salzsäure, im Mittel **33.90 ccm.**

Hiernach enthielten 10 ccm Lauge 0.3908 g Natrium als Hydroxyd und 0.0991 g als Karbonat.

Methode 3: Um den Einfluß des Verdünnens mit Wasser noch weiter zu studieren, wurden 20 ccm der Lauge mit 150 ccm Wasser verdünnt, mit 20 ccm Baryumchloridlösung versetzt und auf 200 ccm aufgefüllt. 100 ccm des Filtrates, entsprechend 10 ccm Lauge, brauchten jetzt in drei Versuchsreihen

33.99, 34.03 und 34.00 ccm $\frac{1}{2}$ normale Salzsäure, im Mittel **34.01 ccm.**

Hiernach enthielten 10 ccm der Lauge 0.3921 g Natrium als Hydroxyd und 0.0978 g als Karbonat.

Methode 4: Nach der Vorschrift anderer Autoren⁵ wurden 20 ccm der Lauge mit 150 ccm Wasser verdünnt, mit 20 ccm Baryum-

¹ A. SPIECKER, *Die Maßanalyse* (Bonn 1896), S. 18.

² Es ist das ein beträchtlicher Überschufs.

³ Z. B. MOHR-CLASSEN, *Titriermethode*, S. 114; FLEISCHER, *Titriermethode*, S. 176—177; CLASSEN, *Quantitative Analyse*, S. 363; BÖCKMANN, *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden* 1, 361.

⁴ Die angeführten Zahlen entstammen natürlich nicht ausgesuchten Analysen, sondern es sind hier wie auch sonst sämtliche überhaupt gemachte Titrationen aufgeführt worden.

⁵ Z. B. FRESENIUS, *Quantitative Analyse* 2, 306; MOHR, *Titriermethode* (1. Aufl.), S. 96.

chloridlösung versetzt und auf 200 ccm aufgefüllt. Nachdem sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hatte, wurden 100 ccm der klaren Lösung, entsprechend 10 ccm der Lauge, ohne zu filtrieren herausgenommen und mit Phenolphthalein auf farblos titriert. Es wurden gebraucht

34.39, 34.38 und 34.39 ccm $\frac{1}{2}$ normale Salzsäure, im Mittel **34.39 ccm.**

Hiernach enthalten 10 ccm der Lauge 0.3965 g Natrium als Hydroxyd und 0.0934 g als Karbonat.

Methode 5: Nach einer anderen Vorschrift¹ wurden 10 ccm Lauge mit etwa 50 ccm heißem Wasser verdünnt, mit 10 ccm Baryumchloridlösung gefällt, nach einigem Stehen abfiltriert und anhaltend, bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion (gegen Phenolphthalein) mit heißem Wasser ausgewaschen. Für das Filtrat wurden gebraucht

34.53, 34.48 und 34.50 ccm $\frac{1}{2}$ normale Salzsäure, im Mittel **34.50 ccm.**

Hiernach enthalten 10 ccm Lauge 0.39775 g Natrium als Hydroxyd und 0.09215 g als Karbonat.

Methode 6: Nach der Vorschrift von CL. WINKLER² wurden 10 ccm Lauge mit etwa 100 ccm Wasser verdünnt, mit 10 ccm Baryumchloridlösung versetzt und nach einigem Stehen direkt mit Phenolphthalein auf farblos titriert. Gebraucht wurden

34.72, 34.74 und 34.70 ccm $\frac{1}{2}$ normale Salzsäure, im Mittel **34.72 ccm.**

Hiernach enthielten die 10 ccm Lauge 0.4003 g Natrium als Hydroxyd und 0.0896 g als Karbonat.

Methode 7: Bei Anwendung der WARDER'schen Phenolphthaleinmethode, welche bekanntlich darin besteht, daß ohne Zusatz von Baryumchlorid unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator auf farblos titriert wird³, brauchten 10 ccm der Lauge beim Titrieren in der Kälte⁴

38.59, 38.59 und 38.57 ccm $\frac{1}{2}$ normale Salzsäure, im Mittel **38.58 ccm.**

Danach enthalten die 10 ccm Lauge 0.3997 g Natrium als Hydroxyd und 0.0902 g als Karbonat.

¹ Z. B. MOHR-CLASSEN, S. 113.

² CL. WINKLER, *Mafsanalyse*; siehe auch BÖCKMANN, *Untersuchungsmethoden*, S. 408, 411 und 413.

³ Z. B. MOHR-CLASSEN, *Titriermethoden*, S. 88 f.

⁴ Über die Ausführung siehe weiter unten.

Die folgende Zusammenstellung läßt die vorstehenden Resultate bequem übersehen:

No. der Methode	Natrium in 10 cem		Na als Karbonat, % vom Gesamt-Na
	als Hydroxyd g	als Karbonat g	
1	0.3875	0.1024	20.9
2	0.3908	0.0991	20.2
3	0.3921	0.0978	20.0
4	0.3965	0.0934	19.1
5	0.39775	0.09215	18.8
6	0.4003	0.0896	18.3
7	0.3997	0.0902	18.4

Die letzte Spalte zeigt am augenfälligsten, wie außerordentlich groß die Abweichungen der nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Resultate voneinander sind. Wie die oben mitgeteilten Belegzahlen zeigen, beträgt die Unsicherheit der bei den Parallelversuchen erhaltenen Werte nicht über 0.1%, so daß also eigentlich nur die Resultate der grundverschiedenen Methoden 6 und 7 innerhalb der Versuchsfehlergrenzen übereinstimmen. Wir werden weiter unten sehen werden, sind denn auch gerade diese Analysen die richtigen.

In der mir zugänglichen Litteratur des hiesigen chemischen Institutes habe ich nun keinen Hinweis darauf gefunden, daß derartige Differenzen in den Resultaten bei der Titration karbonathaltiger Alkalilaugen beim Arbeiten nach verschiedenen Vorschriften schon von anderen Forschern beobachtet worden seien. In mehreren Handbüchern, so besonders auch in den „*Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden*“ von BÖCKMANN (Bd. I), das sicher mit großer Sorgfalt und Sachkenntnis ausgearbeitet ist, finden sich vielmehr die verschiedensten Vorschriften als gleichberechtigt nebeneinander angeführt. Da nun diese Angelegenheit für mich nicht nur theoretisches Interesse besaß, sondern ihr auch in Hinblick auf die in der Praxis so häufig auszuführenden Titrations von Natron- und Sodalaugen große praktische Bedeutung zukommt, so entschloß ich mich, dieselbe eingehend zu studieren.

Wenn wir die oben mitgeteilten Versuchsergebnisse überblicken, so drängt sich zunächst die Frage auf, wodurch wohl die großen Abweichungen herbeigeführt worden sind.

Es kommen hier verschiedene Fehlerquellen in Betracht.

1. Aus der Lösung, welche durch Vermischen von 20 ccm der Lauge mit 20 ccm Baryumchloridlösung entsteht, gelangt zunächst beinahe 1 g Baryumkarbonat zur Abscheidung, dessen Volum nicht ganz unbedeutend ist¹, bei den weiteren Operationen und Rechnungen aber gar nicht berücksichtigt wird. Der hierdurch veranlasste Fehler wird augenscheinlich um so kleiner, je größer das Gesamtvolum durch Auffüllen mit Wasser gemacht wird.

2. Die nach dem Ausfällen des Baryumkarbonats hinterbleibende Natronlauge ist noch etwa dreieinhalbprozentig. Es ist nun allgemein bekannt, daß aus so konzentrierten Laugen ausfallende Niederschläge durch Oberflächenadsorption sehr beträchtliche Mengen Alkali aufnehmen und auch hartnäckig festhalten können, so daß man erst nach sehr langem Waschen mit kochendem Wasser neutrale Waschwasser erhält. Aber selbst nach Eintritt der neutralen Reaktion können unter Umständen noch bedeutende Mengen Alkali vom Niederschlage zurückgehalten sein.² Durch Adsorption von Alkali am Niederschlage kann also Alkali der Titration entzogen werden, wodurch im Resultat der Karbonatgehalt zu groß ausfällt.

3. Noch verhängnisvoller wird eine dritte Fehlerquelle. Es ist eine schon oft beobachtete, ganz bekannte Thatsache, daß Lösungen durch Filtrierpapier infolge von Adsorption an die Cellulose des letzteren wechselnde Mengen der gelösten Substanzen entzogen werden können. „Alkalische Flüssigkeiten zeigen diese Erscheinung ganz besonders deutlich.“³ Die Fähigkeit des Papiers, gerade Alkali festzuhalten, ist so groß, daß manchen neutral reagierenden Salzen beim Filtrieren ihrer wässrigen Lösungen so viel Alkali entzogen wird, daß die ersten Teile des Filtrates stark sauer reagieren. Die Erscheinung ist so augenfällig, daß ich sie als Vorlesungsversuch zu zeigen pflege. Die durch den Niederschlag und das Filtrierpapier durch Adsorption zurückgehaltene Menge Alkali wird um so kleiner ausfallen, je weiter die Lösung verdünnt wurde.

4. Eine vierte, nicht zu vernachlässigende Fehlerquelle ist in dem Kohlendioxydgehalt der Luft zu suchen. Je mehr Operationen

¹ 1 g Baryumkarbonat nimmt als Witherit 0.25 ccm ein.

² Siehe z. B. W. OSTWALD'S *Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie*, S. 19 und 26.

³ Siehe W. OSTWALD'S *Grundlagen*, S. 22. Die diesbezügliche entgegenstehende Angabe in MOHR-CLASSEN'S *Titrimethoden*, S. 14, ist dementsprechend zu berichtigen.

mit der Flüssigkeit im Verlaufe der Analyse vorgenommen werden, desto mehr wird sich diese Fehlerquelle bemerkbar machen. Schon durch das Herauspipettieren der klaren, baryumhydroxydhaltigen Flüssigkeit aus dem Meßkolben und Einlaufenlassen in den für die Titration benutzten Erlenmeyerkolben treten kleine Verluste ein, wie eine sorgfältige Beobachtung zeigt. Diese Verluste werden naturgemäß noch bedeutender, wenn die Lösung filtriert wird, wobei dieselbe längere Zeit und mit vergrößerter Oberfläche der, wenn auch nach Möglichkeit, abgehaltenen Luft ausgesetzt bleibt.

All diese Fehlerquellen werden nun vermieden, wenn man nach Methode 6 das freie Alkali nach Zusatz von Baryumchloridlösung mit Phenolphthalein als Indikator direkt und ohne Rücksicht auf den vorhandenen Niederschlag titriert. Hierbei läßt man die Säure gegen Ende der Titration sehr langsam und unter kräftigem Schütteln des Kolbens eintropfen. Wie sich weiter unten ergeben wird, liefert diese Methode absolut richtige Resultate, selbst wenn die benutzten Lösungen nicht besonders verdünnt angewendet wurden.

Die Abweichungen der nach den anderen Vorschriften für die Baryumchloridmethode erhaltenen Resultate von dem richtigen Werte sind nun um so größer, je weniger die oben genannten Fehlerquellen vermieden worden sind. Die Vorschrift von SPIECKER vereinigt nicht nur gewissenhaft alle diese Fehlerquellen, sondern sie macht auch noch, wo das möglich ist, den Betrag der einzelnen durch Fortlassen des verdünnenden Wassers relativ groß. Deshalb ist der Verlust an Natriumhydroxyd hier auch der bei weitem größte.

Dafs fortschreitende Verdünnung durch Verminderung der Adsorption an Niederschlag und Filtrierpapier die Resultate bessert, zeigen die Zahlen, welche nach Methode 1, 2 und 3 erhalten wurden. Diese Zahlen zeigen aber auch weiter noch die sehr interessante Thatsache, dafs die Adsorption nicht proportional der Verdünnung zurückgeht; denn während sich im vorliegenden Falle die Volumina wie 40:100:200 verhalten, also sich zweimal etwa verdoppeln, ist der Rückgang des Alkaliverlustes bei der erstmaligen Verdoppelung des Volums über viermal so groß, als bei der zweimaligen Verdoppelung. Es ist diese Erscheinung in voller Übereinstimmung mit den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, die wir über Adsorptionserscheinungen kennen.¹ Hieraus folgt, dafs immer weiter fort-

¹ Siehe W. OSTWALD'S *Grundlagen*, S. 20.

schreitende Verdünnung relativ immer weniger auf die Verminderung der Adsorption wirkt, so daß letztere erst bei praktisch nicht ausführbarer Vergrößerung des Volums vernachlässigt werden könnte. Dauerndes Auswaschen des Niederschlages und Filtrierpapiere, wie es bei Methode 5 angewendet wurde, ist in seiner Wirkung auf die Adsorption gleichbedeutend mit unendlicher Vergrößerung des Volums. Auch das Fortlaufenlassen der ersten Anteile des Filtrates¹ macht wenigstens die Adsorption an das Filter selbst unschädlich. Letztere ist übrigens beträchtlicher, als die Adsorption an den Niederschlag; deshalb zeigt sich die Methode 4, bei welcher das Filtrieren vermieden wird, den vorhergehenden, mit Filtration verbundenen auch überlegen, zumal hier noch die weitergehende Berührung mit der kohlendioxydhaltigen Luft vermieden wird.

Wenn es nun schon diese Betrachtungen sehr wahrscheinlich gemacht haben, daß unter den abweichenden Resultaten dasjenige das richtige ist, welches durch direkte Titration des freien Alkalis in der durch Baryumkarbonat getrübten Lösung nach Methode 6 erhalten wurde, so mußte das doch noch direkt bewiesen werden. Zu dem Zwecke waren zunächst zwei Lösungen herzustellen:

- a. eine karbonatfreie Natriumhydroxylösung von genau bekanntem Gehalt resp. Wirkungswert;
- b. eine hydroxyd- resp. bikarbonatfreie Natriumkarbonatlösung von genau bekanntem Gehalt resp. Wirkungswert.

Die Darstellung der reinen Natronlauge wurde zunächst nach der Vorschrift W. OSTWALD's² versucht. Unter eine mit Natronkalkrohr versehene Glocke wurde in einer Platinschale blankes Natrium neben eine Schale mit ausgekochtem Wasser gestellt und das nach einigen Tagen entstandene Natriumhydroxyd in kohlen säurefreiem Wasser³ gelöst. Die so bereitete Lösung gab mit Baryumchlorid keine Spur einer Trübung, war also scheinbar karbonatfrei. Gab man aber nach Zusatz des Baryumchlorids langsam

¹ Siehe W. OSTWALD's *Grundlagen*, S. 22.

² *Hand- und Hilfsbuch für physiko-chemische Messungen*, S. 280 f.

³ Das frisch bereitete „destillierte Wasser“ des hiesigen chemischen Instituts erwies sich direkt als kohlen säurefrei, indem es mit etwas Barytwasser versetzt keine Spur von Trübung erkennen liefs. Um sicher zu gehen, wurde aber trotzdem alles gelegentlich der vorliegenden Arbeit verwendete Wasser noch etwa 10 Minuten lang in Flaschen aus Jenaer Geräteglas stark gekocht und in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt. Auch die zur Titration dienende Salzsäure war ausgekocht worden.

Salzsäure hinzu, so trat, nachdem das meiste Hydroxyd neutralisiert war, ein sehr geringer Niederschlag auf, der sich als Baryumkarbonat erwies. Letzteres ist also in überschüssiger Natronlauge löslicher als in der neutralisierten Flüssigkeit, augenscheinlich weil infolge der Massenwirkung aus Baryumkarbonat und Natriumhydroxyd Baryumhydroxyd neben Natriumkarbonat entsteht. Hieraus ergibt sich von selbst, wie man zu verfahren hat, wenn man sehr kleine Mengen Karbonat in einer Alkalilauge nachweisen will.

Der kleine Karbonatgehalt der Lauge verriet sich übrigens auch dadurch, daß 15 ccm derselben bei der Titration mit Phenolphthaleïn als Indikator im Mittel 34.55 ccm $\frac{1}{2}$ normale Salzsäure gebrauchten, bei Anwendung von Methylorange als Indikator aber 34.68 ccm, also 0.13 ccm mehr, während bei Anwendung von ganz karbonatfreier Natronlauge der Unterschied nur 0.03 ccm beträgt.¹

Um nun eine vollständig karbonatfreie Natronlauge zu erhalten, wurde blankes Natrium in Stücken in einen Kolben eingeworfen, in welchem reiner Alkohol kochte. Die Alkoholdämpfe und der sich massenhaft entwickelnde Wasserstoff verhinderten vollständig den Zutritt von Luft zum Inhalte des Hartglaskolbens, welcher letzterer mit einem Uhrglase bedeckt gehalten wurde. Nachdem das Natrium zum Teil gelöst war und die Reaktion nachgelassen hatte — zur vollständigen Lösung reichte die Alkoholmenge nicht aus — wurde, ohne das Kochen zu unterbrechen, kochendes Wasser in den Kolben eingegossen, zuerst in kleinen Mengen, dann reagenzrohrweise. Der Alkohol kochte hierbei größtenteils fort. Die so erhaltene Natriumhydroxydlösung erwies sich als vollständig karbonatfrei.

Je 15 ccm derselben brauchten:

a. mit Phenolphthaleïn als Indikator auf farblos titriert

38.52, 38.53 und 38.53 ccm der Salzsäure, im Mittel **38.53 ccm**;

b. mit Phenolphthaleïn als Indikator nach Zusatz von 10 ccm Baryumchloridlösung (1 : 10) auf farblos titriert

38.54, 38.52 und 38.54 ccm der Salzsäure, im Mittel **38.53 ccm**;

c. die Versuche von a nach Zusatz von Methylorange als Indikator bis zum Farbumschlag weiter titriert, brauchten noch je einen Tropfen Salzsäure mehr, also

38.55, 38.56 und 38.56 ccm der Salzsäure, im Mittel **38.56 ccm**;

¹ Siehe weiter unten.

d. die Versuche von *b*, ebenso nach Zusatz von Methylorange bis zum Farbumschlag weiter titriert, brauchten

38.57, 38.55 und 38.57 ccm der Salzsäure, im Mittel **38.56 ccm.**

Die Farbumschläge bei der Titration der ganz kohlensäurefreien Laugen sind für beide Indikatoren äußerst scharf; deshalb stimmen auch die einzelnen Zahlen jeder Versuchsreihe unter sich fast bis zur Grenze der Ablesefehler¹ überein.

Der Vergleich der Reihen *a* und *b* einerseits und *c* und *d* andererseits zeigt, daß die Lösung absolut kohlensäurefrei ist und daß die Schärfe des Umschlages durch die Gegenwart des Baryumchlorids nicht geringer wird.

Weiter läßt der Vergleich der Reihen *a* und *c* einerseits und *b* und *d* andererseits erkennen, daß zur Herbeiführung des Farbumschlages bei Anwendung von Methylorange als Indikator 0.03 ccm (= 1 Tropfen) Salzsäure mehr erforderlich ist, als zur Vernichtung der Färbung bei Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator.

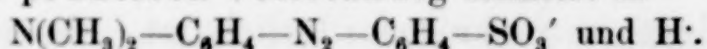
Diese Erscheinung ist nun nicht etwa auf die Wirkung doch vorhandener Kohlensäure zurückzuführen, der Grund ist vielmehr der folgende. Phenolphthaleïn ist ein Reagenz auf Hydroxylionen. Ist deshalb die Konzentration der letzteren in einer Lösung durch Einführung von Wasserstoffionen (in Form einer Säure) unter einen gewissen Betrag gesunken, so wird das Reagenz versagen, die Färbung also verschwinden. Durch weitere Zufuhr von Wasserstoffionen wird nun zunächst die Konzentration der Hydroxylionen noch mehr zurückgehen, bis zu einem Betrage, welcher etwa durch den Ionisationsgrad des Wassers gegeben wird (d. h. ein Mol. in 10 Millionen Litern). Wird nun langsam weiter Säure zugesetzt, so wächst wesentlich nur die Konzentration der Wasserstoffionen. Hat jetzt diese ihrerseits einen gewissen Betrag erreicht, so wird das durch Methylorange angezeigt, denn dieser Farbstoff ist ein Reagenz auf Wasserstoffionen.² Es kann also unmöglich der Farben-

¹ Der Ablesefehler beträgt 0.01 ccm.

² Näheres siehe in W. OSTWALD'S *Analytischer Chemie*, S. 105 f. Ich möchte übrigens das Zustandekommen des Farbumschlages etwas anders auffassen als es bisher geschehen ist; l. c. lesen wir: „Methylorange ist eine mittelstarke Säure, deren Ionen gelb gefärbt sind, während die nicht dissoziierte Molekel rot ist. Die rein wässrige Lösung der Säure ist schon für sich merklich dissoziiert und zeigt daher eine Mischfarbe; durch Zusatz einer Spur einer starken Säure geht infolge der Massenwirkung des Wasserstoffions die Dissoziation zurück, und die Farbe der unzersetzten Molekel wird vorherrschend.“

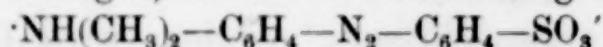
umschlag des Methyloranges mit dem Verschwinden der durch Phenolphthalein hervorgerufenen Färbung zusammenfallen, erstere Reaktion

Methylorange, Dimethylanilin-p-azobenzol-p-sulfosäure, $\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$, dürfte kaum eine mittelstarke Säure sein (über die Definition „starke“, „mälsig starke“ und „schwache“ Säure siehe OSTWALD's *Grundlagen*, S. 52 und 53), denn Sulfosäuren sind ganz allgemein sehr starke Säuren; die Benzolsulfosäure im besonderen gehört mit der Salz- und Salpetersäure zu den stärksten bekannten Säuren (siehe z. B. W. OSTWALD's *Grundriss*, S. 364). Die paraständige Azogruppe kann ihrer Natur und Stellung nach die Acidität der Säure nicht wesentlich beeinflussen, die Dimethylamidogruppe aber ist räumlich von der Sulfogruppe viel zu weit entfernt, um sich noch bemerkbar zu machen (vergl. z. B. die Chlorsuccinanilsäure in OSTWALD's *Grundriss*, S. 389). Das Methylorange ist deshalb in den äußerst verdünnten Lösungen dieses Farbstoffes, um welche es sich beim Titrieren immer nur handelt, sowohl in rein wässriger wie auch in saurer Lösung in Bezug auf die Sulfogruppe sicher praktisch vollständig ionisiert in

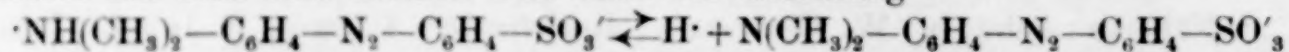


Diese Ionenbildung kann deshalb mit dem Farbumschlage nichts zu thun haben. Auch könnte eine mittelstarke Säure durch Zufuhr von Wasserstoffionen immer nur allmählich in ihrer Ionenbildung zurückgedrängt werden, während doch der Farbumschlag beim Methylorange ein plötzlicher ist. Ich erkläre mir den Vorgang vielmehr folgendermaßen.

Dimethylamidoazobenzol ist eine „starke Base“, deren basische Eigenschaften durch den Eintritt der Sulfogruppe kaum modifiziert werden können, weil diese Gruppe von dem an der Salzbildung beteiligten Stickstoffatom viel zu weit entfernt ist. Es werden sich deshalb in wässriger Lösung die durch die primäre Ionenspaltung der Sulfogruppe des Methyloranges gebildeten Wasserstoffionen grösstenteils an das Stickstoffatom anlagern und auch auf dieses ihre positive elektrische Ladung übertragen, so daß die merkwürdige Gruppe



entsteht, welche gleichzeitig positiv (·) und negativ (') geladen ist, also zur event. Stromleitung nichts beitragen kann. Dieses Zwittergebilde ist relativ schwach rot gefärbt, während das Anion $\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3'$ intensiv gelb färbt. Letzteres wird deshalb in wässriger Lösung, obwohl es hier nur in relativ geringer Menge vorhanden ist, doch die Färbung bestimmen (vergl. die Flammenfärbung eines Kaliumsalzes mit sehr kleinem Natriumgehalt), wird es aber durch Zufuhr von Wasserstoffionen praktisch vollständig in das Zwitterion übergeführt, so tritt die Farbe des letzteren hervor. Da nun dieses nur zum sehr kleinen Teil nach der Gleichung



zerfällt, sich also wie eine sehr schwache Säure verhält, so muß es, wie letztere, schon durch eine sehr kleine Zufuhr von Wasserstoffionen in dieser seiner Ionenspaltung praktisch auf Null zurückgedrängt werden, der Farbumschlag muß also scharf sein, was thatsächlich auch der Fall ist.

Es dürfte übrigens lohnend sein, die Eigenschaften derartiger elektrisch geladener „Nichtionen“, an deren Existenzfähigkeit wohl kaum zu zweifeln ist, etwas näher zu studieren.

erfordert stets mehr Säure, was bei genauen, vergleichenden Versuchen wohl zu beachten ist. —

Zur Darstellung einer sowohl von Natriumhydroxyd als auch von Bikarbonat freien Natriumkarbonatlösung wurde das „chemisch reine“, für analytische Zwecke bestimmte Karbonat des Handels, in dem sich weder Sulfat noch Chlorid nachweisen liefs, aus warmem Wasser noch zweimal umkrystallisiert. Die wasserklaren Krystalle wurden jedesmal nach dem Abgiefsen der Mutterlauge gut mit Wasser abgespült, zum Schlufs in einer Platinschale im Trockenschrank bei 180⁰¹ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in kohlensäurefreiem Wasser gelöst.

Diese Soda erwies sich zunächst frei von Natriumhydroxyd, denn 30 ccm der Lösung mit überschüssiger Baryumchloridlösung versetzt gaben mit Phenolphtalein keine Spur von Rotfärbung.

Der Gehalt der so erhaltenen Natriumkarbonatlösung sollte nun durch Titration mit der stets benutzten halbnormalen Salzsäure in der Kälte und unter Anwendung von Phenolphtalein und von Methylorange als Indikatoren bestimmt werden.

Bekanntlich wird Phenolphtalein durch Alkalikarbonat intensiv rot gefärbt, während Bikarbonat ohne Einwirkung sein soll. Es müfste also in dem Momente Entfärbung eintreten, wo die Hälfte des Natriums der Soda durch Salzsäure neutralisiert ist. Weiter soll Methylorange nicht durch Kohlensäure, wohl aber durch eine Spur einer „starken“ Säure verändert werden. Es dürfte also hier erst ein Farbenwechsel in dem Moment eintreten, wo nicht nur die der Soda äquivalente Menge Salzsäure, sondern schon ein sehr kleiner Überschufs zugetropft ist.

Begnügt man sich nun bei der Titration mit Resultaten gewöhnlicher Genauigkeit, wo es auf ein oder auch einige Zehntelkubikcentimeter mehr oder weniger nicht ankommt, so ist die Sache sehr einfach, verlangt man aber, dafs die Resultate unabhängiger Parallelversuche innerhalb der Mefs- und Ablesefehler übereinstimmen, so wird die Sachlage recht schwierig. Ein Beispiel wird am besten zeigen warum:

30 ccm der Sodalösung wurden nach dem Färben mit einem Tropfen Phenolphtaleinlösung² allmählich und unter fleifsigem Um-

¹ Strahlung vom überhitzten Boden des Trockenschrankes aus war durch zwischengelegte Asbestpappen verhindert.

² Die Lösungen der Indikatoren waren nach den von MOHR-CLASSEN gegebenen Vorschriften bereitet.

schwenken (nicht Schütteln!) mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure versetzt. Ich beobachtete hierbei die folgenden Erscheinungen:

- a. 11.8 ccm Salzsäure sind eingelaufen; die Farbe beginnt deutlich abzublassen;
- b. 13.75 ccm; die Farbe ist schon sehr stark abgebläßt;
- c. 14.39 ccm; das vom schwach blauen Himmel kommende, am Boden des Erlenmeyerkolbens reflektierte Licht ist farblos, während die weißen Wolken des Himmels noch schwach rötlich erscheinen. In den unteren Ecken des Kolbens ist die Flüssigkeit noch sehr deutlich rot; vom Fenster fort, nach dem Innern des Zimmers zu, vor ein weißes Papier gehalten, erscheint sie noch stark rot;
- d. 14.55 ccm; die Ecken sind immer noch schwach rot;
- e. 14.60 ccm; gegen das Papier noch deutlich rot;
- f. 14.65 ccm; auch gegen das Papier farblos.

Jetzt wurde ein Tropfen Methylorange zugegeben und weiter titriert:

- g. 27.72 ccm; die erste wahrnehmbare Farbenänderung tritt auf;
- h. 28.00 ccm; sehr deutliche Verfärbung;
- i. 28.16 ccm; die Flüssigkeit ist schon stark rot;
- k. 28.25 ccm; die Farbe ist rein rot.

Zunächst war ich nun in Verlegenheit, welche der von *g* bis *k* aufgeführten Phasen ich als den eigentlichen Endpunkt der Titration ansehen sollte. Wie wir weiter unten sehen werden, markiert sich das wirkliche Ende der Reaktion, d. h. der Punkt, wo die dem Natrium äquivalente Menge Salzsäure eingeflossen ist, überhaupt nicht ohne weiteres, kann aber durch ein einfaches Hilfsmittel sehr scharf kenntlich gemacht werden.

Schon R. T. THOMSON hat angegeben¹, daß bei der Titration karbonathaltiger Alkalilaugen mit Methylorange als Indikator ein plötzlicher, das Ende der Reaktion scharf anzeigender Farbumschlag nicht eintritt. Er schreibt dies aber nicht der freiwerdenden Kohlensäure zu, sondern den durch die Titration gebildeten Salzen; augenscheinlich jedoch mit Unrecht; denn bei der Titration karbonatfreier Laugen ist der Farbumschlag ganz scharf, obwohl hier in der Lösung dieselben Salze entstehen.

Ein Einfluß der Salze besteht nun zwar ohne Zweifel — namentlich wenn man mit Schwefelsäure titriert, wie es THOMSON that — und kann an der Hand der modernen Theorien auch leicht erklärt

¹ Zeitschr. anal. Chem. 24, 224.

werden, jedoch ist dieser Einfluss nach meinen Versuchen sehr klein, ja bei Anwendung von Salzsäure zum Titrieren¹ überhaupt nicht nachweisbar. Sehr beträchtlich hingegen ist der von THOMSON und vielen Anderen direkt in Abrede gestellte Einfluss der Kohlensäure, und dieser ist es einzig und allein, welcher hier störend wirkt.

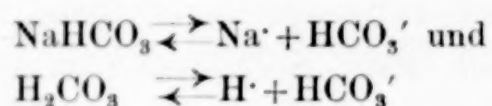
Zunächst ist die so oft gemachte Angabe falsch, dass Kohlensäure nicht auf Methylorange einwirke; denn färbt man Wasser mit Methylorange (auf etwa 50 ccm Wasser 1 Tropfen) und leitet einen langsamen Strom von Kohlendioxyd ein, so färbt sich die vorher rein gelbe Lösung rasch rotgelb. Lässt man diese Lösung an der Luft stehen, so verschwindet durch Abdunsten von Kohlendioxyd die rotgelbe Farbe allmählich wieder, während sie in verschlossener Flasche in Kohlendioxydatmosphäre dauernd bestehen bleibt.

Bei der Titration einer Sodalösung macht sich nun eine Erscheinung bemerkbar, die mit dieser Thatsache scheinbar im Widerspruch steht. Sobald nämlich eine gewisse Menge Salzsäure zu der mit Methylorange gelb gefärbten Sodalösung geflossen ist, beginnen reichliche Mengen von Kohlendioxyd aus der Flüssigkeit zu entweichen, ohne dass die geringste Farbenänderung eintritt. Hier erweist sich also der Farbstoff gegen die Kohlensäure vollständig indifferent, und diese Thatsache hat wohl zu der immer wiederkehrenden falschen Behauptung Veranlassung gegeben, dass dieser Indikator gegen Kohlensäure überhaupt unempfindlich sei. Auch der sonst so gut beobachtende THOMSON hat sich augenscheinlich hierdurch täuschen und zu der oben erwähnten, falschen Erklärung für die allmähliche Entwicklung des Umschlages verleiten lassen, obwohl dieselbe bei genauer Betrachtung mit seinen eigenen Versuchsdaten in Widerspruch gerät.

Es war denn auch zu jener Zeit (1883) in der That noch nicht möglich, die hier auftretenden, widerspruchsvollen Erscheinungen richtig aufzufassen, zu erklären und dementsprechend bei Ausführung der Messungen gebührend zu berücksichtigen. Auch hier konnte, wie bei so vielen anderen schwierigen Fragen, nicht nur der physikalischen, sondern ganz besonders auch der analytischen Chemie erst die Ionisationstheorie SVANTE ARRHENIUS' im Verein mit den Lehren vom chemischen Gleichgewicht die Aufklärung bringen.

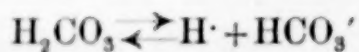
¹ Näheres darüber weiter unten.

Methylorange ist nicht ein Reagenz auf Kohlensäure oder auf sonst eine Säure, sondern es zeigt einzig und allein an, daß in einer Lösung die Wasserstoffionen ein Minimum der Konzentration erreicht oder überschritten haben. In mit Kohlendioxyd für Atmosphärendruck gesättigter, rein wässriger Lösung bildet nun Kohlensäure soviel Wasserstoffionen, daß das erforderliche Minimum der Konzentration schon ziemlich weit überschritten ist, daher die ziemlich intensive, rotgelbe Farbe (Mischfarbe der gelben Anionen mit den roten Zwitterionen, im Sinne der oben wiedergegebenen Auffassung). Setzt man aber etwas Karbonat resp. Bikarbonat zu der Lösung, so wird die Ionisation der Kohlensäure nach bekannten Gesetzen¹ hierdurch sofort unter das erforderliche Minimum hinuntergedrückt, weil beide, nach dem Schema



reagierend, das nämliche Ion HCO_3' bilden. Dementsprechend kann man durch selbst äußerst verdünnte, mit Methylorange gelb gefärbte Sodalösungen beliebig lange Kohlendioxyd hindurchleiten, ohne daß die geringste Farbenänderung eintritt. Nimmt man aber statt der Sodalösung eine solche von Chlornatrium, Natriumsulfat, Natriumnitrat oder dergleichen, so tritt die Änderung ganz wie in reinem Wasser ungeändert ein, weil diese Salze oder vielmehr die aus diesen Salzen entstehenden Ionen der elektrolytischen Spaltung der Kohlensäure nicht hinderlich sind.

Hiernach wird nun also Kohlensäure, welche bei der Titration von Sodalösung frei wird, so lange nicht auf als Indikator zugesetztes Methylorange einwirken können, so lange noch eine gewisse Menge Natriumbikarbonat unzersetzt in der Lösung vorhanden ist. Sinkt aber durch fortgesetzten, langsamen Säurezusatz die Konzentration des Natriumbikarbonats und damit die der HCO_3' -Ionen mehr und mehr, so wird in gleichem Maße die Ionisation der Kohlensäure nach dem Schema



fortschreiten, bis sie in dem Momente, wo die dem Natrium äquivalente Menge Salzsäure zugegeben ist, (nahezu) den gleichen Betrag erreicht hat, wie für eine gesättigte, rein wässrige Lösung von Kohlendioxyd. Es muss sich deshalb der Farbenton dieser

¹ Siehe z. B. W. OSTWALD'S *Analytische Chemie*, S. 61.

letzteren Lösung auch bei der Titration der Sodalösung allmählich entwickeln. Ist aber dieser Punkt erst einmal erreicht, so muß ein Tropfen Salzsäure mehr, wegen der plötzlichen Vermehrung der Wasserstoffionen, auch eine plötzliche, energische Farbenänderung hervorrufen, wie das schon THOMSON¹ sehr schön beobachtet hat, freilich ohne den Grund für die Erscheinung verstehen zu können. Es ist deshalb richtig, bei karbonathaltigen Laugen gerade soweit zu titrieren, bis derselbe Farbenton erreicht ist, welchen eine gleich konzentrierte, rein wässrige Lösung des Farbstoffes² bei anhaltendem Durchleiten von Kohlendioxyd annimmt. Eine solche Vergleichslösung hält sich unter Kohlendioxydatmosphäre im wohlverschlossenen Kolben Tage lang unverändert, schliesslich bläst sie aber doch merklich ab, wohl unter der Einwirkung des Lichtes, und muß dann erneuert werden.

Bedient man sich nun einer solchen Vergleichslösung, so ist jede Unsicherheit bei der Titration einer Sodalösung mit Methylorange als Indikator verschwunden und das Ende der Reaktion läßt sich mit äußerster Schärfe erkennen. 30 ccm der oben erwähnten Sodalösung brauchten mit Methylorange bis zu diesem Punkte titriert

28.13, 28.13 und 28.11 ccm $\frac{1}{2}$ normale Salzsäure, im Mittel 28.12 ccm.

Die Lösung enthält hiernach in 30 ccm 0.3242 g Natrium.

Werden nun 30 ccm dieser Sodalösung, die zur vollkommenen Neutralisation 28.12 ccm $\frac{1}{2}$ normale Salzsäure gebrauchen, mit Phenolphthaleïn als Indikator titriert, so müßte nach Zusatz von 14.06 ccm Salzsäure Entfärbung eintreten, wenn der Indikator gegen Natriumbikarbonat unempfindlich wäre, wie es in der Litteratur angegeben ist. Thatsächlich aber findet hier die Entfärbung noch nicht statt, wie das oben ausführlich mitgeteilte Beispiel zeigt, das ich mit ganz ähnlichem Erfolge wohl 20 mal zu den verschiedensten Zeiten und auch mit verschiedenen Lösungen wiederholte. Ferner hat noch Herr Dr. PRENTZELL, Assistent am hiesigen chemischen Institute, auf meine Bitte hin mit großem Eifer und Interesse an der Sache und mit ganz gleichem Erfolge einige derartige Titrationsen durchgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danken möchte. Auch

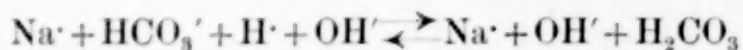
¹ l. c.

² Es ist von Vorteil, immer gleichmäÙig, und zwar schwach zu färben, etwa 1 Tropfen auf 50—100 ccm.

bei anderen Gelegenheiten, wo es sich um die oft nicht leichte Beurteilung sehr schwacher Färbungen oder sehr geringer Farbenunterschiede handelte, habe ich noch die Hilfe dieses und auch anderer Herren in Anspruch genommen, die meist absichtlich darüber im Unklaren gelassen wurden, worum es sich in den ihnen vorgelegten Fällen handelte. Ich that dies, teils um mich vor Selbsttäuschung zu bewahren, teils um zu erproben, ob auch andere, weniger eingeübte Augen die mir noch deutlichen Unterschiede wahrzunehmen vermöchten.

Die Entfärbung der mit Phenolphthalein rot gefärbten Sodaauslösung findet also thatsächlich noch nicht nach Zugabe von 14.06 ccm Salzsäure statt, sondern erst weit später, nach Zusatz von etwa 14.65 ccm Säure, und zwar verschwindet die Farbe ganz allmählich. Ein Verlust von Kohlensäure kann nicht wohl der Grund dafür sein, daß man zu viel Salzsäure verbraucht, denn bei einigermaßen vorsichtigem Arbeiten sieht man keine Spur von Kohlendioxyd aus der Lösung entweichen. Nach meiner Überzeugung ist der Grund vielmehr ein ganz anderer: Phenolphthalein ist nicht ganz unempfindlich gegen Natriumbikarbonat, wie allgemein nach dem Vorgange WARDER's¹ angenommen wird. Schon vom theoretischen Standpunkte aus muß die Richtigkeit dieser Annahme sehr stark angezweifelt, ja geradezu bestritten werden.

Kohlensäure ist nämlich auch in Bezug auf das primär sich abspaltende Wasserstoffion eine sehr schwache Säure², ihr primäres Natriumsalz NaHCO_3 muß deshalb relativ weitgehend nach dem Schema



hydrolysiert werden³, so daß die Konzentration der Hydroxylionen in einer Natriumbikarbonatlösung eine relativ große sein muß. Da nun Phenolphthalein ein äußerst empfindliches Reagenz auf Hydroxylionen ist, so muß dieser Indikator gegen Natriumbikarbonatlösung für sich allein empfindlich sein — nicht aber gegen eine stark kohlensaure Lösung dieses Salzes; denn freie Kohlensäure drängt natürlich die Hydrolyse des Bikarbonats und damit die Bil-

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* **21**, 102.

² Vergl. oben die Wirkung der gesättigten Kohlensäurelösung auf Methylorange und siehe auch W. OSTWALD's *Wissenschaftliche Grundlagen*, S. 53 oben.

³ Die Hydroxyl- und Wasserstoffionen liefert das Wasser; vergleiche W. OSTWALD's *Grundlagen*, S. 62 ff.

dung von Hydroxylionen auf einen sehr kleinen, mit Phenolphthalein nicht mehr nachweisbaren Betrag zurück. Daher das sehr allmähliche, aber schliesslich doch vollständige Verschwinden der Rotfärbung, wenn bei der Titration der Sodalösung durch überschüssige Salzsäure schon nicht ganz unbeträchtliche Mengen Kohlensäure in Freiheit gesetzt sind. Die Mangelhaftigkeit des Farbumschlages bei der Titration von Soda mit Phenolphthalein als Indikator ist übrigens schon von THOMSON (und sicher auch von Anderen) beobachtet,¹ eine genügende Erklärung für die Erscheinung konnte er aber natürlich nicht geben, weil die hierfür unentbehrlichen Lehren der physikalischen Chemie damals zum Teil noch nicht entwickelt waren.

Ich muß gestehen, es gehört in der That einiger Mut dazu, die Behauptung aufzustellen, daß Phenolphthalein in wässriger Lösung durch Natriumbikarbonat gefärbt werde, denn die Zahl und die Bedeutung der entgegenstehenden Angaben ist gleich groß. So heisst es z. B. in den doch gewiß zuverlässigen *Arbeiten der Pharmacopö-Commission des Deutschen Apothekervereines*:² „Die unter sanftem Umschwenken bewirkte Lösung von 1 g Natriumbikarbonat in 20 ccm Wasser darf bei Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung sofort nicht gerötet werden. . . .“ Und weiter: „1 g völlig monokarbonatfreies Bikarbonat, in 20 g Wasser gelöst, färbt sich selbst durch 6—7 Tropfen Phenolphthalein nicht rötlich.“ Ja sogar: „Enthält das Bikarbonat 1 % Monokarbonat, so rötet sich die Probe bei Zusatz von 2—3 Tropfen Phenolphthalein noch nicht, erst der fünfte Tropfen (0.1 ccm) ruft eine schwache Rosafarbe hervor; bei einem Gehalte von 2 % Monokarbonat tritt die Rosafarbe erst bei Zusatz von drei Tropfen (0.06 ccm) Phenolphthalein auf. . . .“

Angesichts dieser schwerwiegenden, meiner Deduktion scheinbar direkt entgegenstehenden Sätze habe ich mich natürlich auch bemüht, den direkten, experimentellen Beweis zu erbringen, daß Phenolphthalein durch Natriumbikarbonat in wässriger Lösung gerötet wird, nicht aber in kohlensaurer Lösung. Ich verfuhr zu dem Zwecke wie folgt.

In eine Lösung von 5 g wasserfreiem, reinem Natriumkarbonat³ in 20 ccm Wasser, die mit einem Tropfen Phenolphthaleinlösung

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* **24**, 225.

² *Archiv der Pharmacie* (1887), S. 293.

³ Über dessen Darstellung siehe weiter oben.

intensiv rot gefärbt war, wurde ein langsamer Strom von sorgfältig gereinigtem Kohlendioxyd eingeleitet. Nachdem reichliche Abscheidung von Bikarbonat erfolgt und die Lösung vollständig entfärbt war, wurde noch mehrere Stunden lang unter Eiskühlung Kohlendioxyd eingeleitet, so daß sicher die Lösung für freie Kohlensäure gesättigt und keine Spur von Monokarbonat mehr zugegen war.

Die überstehende Mutterlauge wurde jetzt möglichst vollständig von der Krystallausscheidung abgossen und diese unter ständiger Eiskühlung mit eiskaltem Wasser durch Dekantieren ausgewaschen.

Von der so erhaltenen Paste von sicher absolut reinem Natriumbikarbonat wurde nun sofort mit Hilfe eines in Eis gekühlten Glasstabes ein wenig in mit Eis gekühltes Wasser eingetragen, das durch Auskochen in Jenenser Glas von etwa vorhandener Kohlensäure befreit und mit 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung auf je 200 ccm versetzt war. Die Lösung wurde sofort sehr deutlich rot, als jedoch noch mehr Natriumbikarbonat eingetragen wurde, verschwand die Färbung vollständig wieder, ebenso durch etwas sehr sorgfältig rein dargestelltes, absolut neutrales Chlornatrium.

Wurde eine solche verdünnte, eiskalte, durch Phenolphthalein schwach rote Lösung von Natriumbikarbonat in zwei Reagenzgläser verteilt und das eine derselben auf Zimmertemperatur angewärmt, so nahm in diesem die Intensität der Farbe sehr beträchtlich zu, ging aber nach dem Einstellen in das Eiswasser wieder auf den anfänglichen Betrag zurück. Dieser Versuch konnte mit demselben Glase, oder auch mit beiden abwechselnd, beliebig oft wiederholt werden.

All diese Beobachtungen weisen nun übereinstimmend darauf hin, daß sehr verdünnte, rein wässrige Lösungen von Natriumbikarbonat infolge von Hydrolyse schon bei niedriger Temperatur genügend Hydroxylionen enthalten, um auch schon durch sehr wenig Phenolphthalein deutlich gerötet zu werden; daß Verhältnisse, welche der Hydrolyse förderlich sind, wie erhöhte Temperatur, die Färbung verstärken, während Bedingungen, welche die Hydrolyse zurückdrängen, wie größere Konzentration, oder solche, welche die Ionenspaltung erschweren, wie Einführung gleichnamiger Ionen ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$), die Färbung bis unter die Grenze der Wahrnehmbarkeit zurückdrängen.

Auch bei Zimmertemperatur vermag Chlornatrium die rote Farbe einer verdünnten, mit Phenolphthalein gefärbten Lösung von Natrium-

bikarbonat deutlich abzuschwächen, wie ein Versuch leicht zeigt. Deshalb fällt die Titration einer Natriumkarbonat enthaltenden Lösung mit Phenolphthalein als Indikator auch um so richtiger aus, je mehr Chlornatrium oder sonstige Natriumsalze starker Säuren, kurz je mehr Natriumionen in der Lösung vorhanden sind.

Das folgende Beispiel läßt hierüber keinen Zweifel.

Es wurden je 30 ccm der mehr erwähnten Sodalösung ohne und mit Zusatz von Chlornatrium titriert, und zwar:

1. mit Phenolphthalein als Indikator
 - a. bis das vom Boden des Erlenmeyerkolbens reflektierte, bläuliche Himmelslicht farblos erschien;
 - b. bis die Flüssigkeit, gegen weißes Papier gesehen, farblos war;¹
2. mit Methylorange als Indikator, bis die „Normalfärbung“ erreicht war, d. h. die der Farbe wässrigen, mit Kohlendioxyd gesättigten Lösung des Farbstoffes.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt:

No.	Zugesetztes Chlornatrium g	1. mit Phenolphthalein		2. mit Methyl- orange ccm HCl
		a. Reflex farblos ccm HCl	b. Papier farblos ccm HCl	
1	—	14.33	14.63	28.07
2	—	14.29	14.57	28.12
3	0.1	14.12	14.42	28.12
4	0.1	14.15	14.50	28.11
5	0.1	14.17	14.47	28.13
6	0.5	14.01	14.35	28.09

Normal: 14.06 ccm Mittel: 28.11 ccm

Wir sehen also, daß sich der Wert von a. durch Zusatz von Kochsalz in der That dem richtigen Werte $14.06 = \frac{1}{2} \cdot 28.11$ ccm nähert, während der der vollständigen Entfärbung entsprechende Wert für b. dauernd zu groß bleibt. Es unterliegt aber keinem Zweifel, daß auch a. bei sehr starkem Kochsalzzusatz unter den

¹ Je weniger Karbonat in der Lösung ist, desto näher rücken die Werte von a. und b. aneinander.

richtigen Wert nicht unbeträchtlich hinabgehen würde, weil durch Kochsalz natürlich auch die Wirkung des Natriummonokarbonats auf Phenolphthalein erschwert wird. Die Methode der Sodatitration mit Phenolphthalein als Indikator läßt sich also nicht ohne weiteres durch einen genügend großen Kochsalzzusatz retten. Wenn man auch bei unmittelbar hintereinander ausgeführten Parallelversuchen recht gut übereinstimmende Resultate erhält, wie meine Zahlen zeigen, so ist man doch so sehr von äusseren Zufälligkeiten, z. B. von der Färbung des Himmels, abhängig, auch ist der subjektiven Auffassung ein so weiter Spielraum gelassen, daß die Methode für genauere¹ Bestimmungen als durchaus unbrauchbar bezeichnet werden muß.

Zu obiger Tabelle ist noch zu bemerken, daß die Differenzen von a. und b., sowie der Wert für Methylorange durch Chlornatriumzusatz nicht verändert werden.²

Nachdem nun so, wie oben angegeben, absolut reine Lösungen von Natriumhydroxyd und von Natriumkarbonat von genau bekanntem Gehalt resp. Wirkungswert vorhanden waren, konnten durch Mischen derselben nach verschiedenen Mengenverhältnissen karbonathaltige Natronlaugen von genau gekannter Zusammensetzung hergestellt und an ihnen die Brauchbarkeit der verschiedenen Titrationmethoden erprobt werden.

Zunächst soll hier eine Versuchsreihe angeführt werden, bei welcher noch einmal die Phenolphthaleinmethode mit zur Anwendung gelangte. Es wurde nach dem Färben mit Phenolphthalein so lange Salzsäure zugegeben, bis das vom Boden des Erlenmeyerkolbens

¹ THOMSON findet (*Zeitschr. anal. Chem.* **24**, 225) im Gegensatz hierzu, daß die Methode ausgezeichnet stimmende Resultate giebt. Aus den von ihm angeführten Belegzahlen läßt sich das jedoch keineswegs herleiten. Er verbrauchte nämlich vom Verschwinden der Rotfärbung bis zur vollständigen Beendigung der Neutralisation überhaupt nur 0.4 ccm Säure, las dabei aber nur die Zehntelkubikcentimeter ab, so daß die Unsicherheit der Ablesung wenigstens 25 % des Gesamtwertes betrug! Derartige Bestimmungen können natürlich keinen Anspruch darauf machen, zu den genaueren gezählt zu werden.

² Theoretisch müßte der Wert für Methylorange etwas größer werden, jedoch verschwindet der Zuwachs in den Versuchsfehlergrenzen.

reflektierte bläuliche Himmelslicht farblos erschien, während die Flüssigkeit, gegen weißes Papier gesehen, noch deutlich rot war. Dann wurde mit Methylorange bis zur „Normalfärbung“ weiter titriert.

No.	Angewendete ccm		ccm $\frac{1}{2}$ normale Salzsäure			
	NaOH	Na ₂ CO ₃	mit Phenolphthaleïn		mit Methylorange	
			gebr.	ber.	gebr.	ber.
1	15	30	52.67	52.60	66.65	66.66
2	15	20	47.84	47.91	57.28	57.28
3	15	10	43.21	43.22	47.95	47.91
4	15	5	40.91	40.88	43.31	43.22
5	15	2	39.51	39.47	40.41 ¹	40.41
6	15	—	38.53	38.53	38.54	38.53

Die vorstehenden Zahlen zeigen zunächst, daß die Bestimmung des Gesamtalkalis mit Methylorange als Indikator unabhängig von der Menge der vorhandenen Kohlensäure absolut richtige Resultate liefert, wenn man bis zur „Normalfärbung“ titriert.² Aber auch die mit Phenolphthaleïn erhaltenen Zahlen stimmen recht gut zu den berechneten, namentlich da, wo wenig Karbonat zugegen war. Es ist jedoch wohl zu beachten, daß die Titration hier nicht eigentlich zu Ende geführt, sondern willkürlich schon bei einem früheren, empirisch gefundenen Punkte abgebrochen wurde. Deshalb kann, trotz der recht gut stimmenden Zahlen, die Phenolphthaleïnmethode nicht zur Bestimmung von Karbonat neben freiem Alkali empfohlen werden, zumal ja die Versuchsfehler noch dadurch verdoppelt werden, daß die Differenzen der beiden Titrationen mit Phenolphthaleïn und Methylorange als Indikatoren bekanntlich mit zwei zu multiplizieren sind.

Eine weitere Versuchsreihe wurde erhalten, indem je 15 ccm der Lauge mit wechselnden Mengen Soda, dann, ohne erst zu verdünnen, mit überschüssiger Baryumchloridlösung versetzt und nach kurzem Stehen mit Phenolphthaleïn als Indikator auf farblos titriert wurden. Die Resultate sind die folgenden:

¹ Der Umschlag war hier, wegen der nur sehr kleinen Kohlensäuremenge, scharf und plötzlich.

² Die Abweichung der 4. Reihe von 0.09 ccm zwischen gebr. und ber. ist ungewöhnlich groß und dürfte durch irgend ein kleines Versehen entstanden sein.

No.	Angewendete ccm			ccm $\frac{1}{2}$ norm. HCl	
	NaOH	Na ₂ CO ₃	BaCl ₂	gebr.	ber.
1	15	30	30	38.51	38.53
2	15	20	20	38.52	38.53
3	15	10	10	38.54	38.53
4	15	5	10	38.53	38.53
5	15	2	10	38.52	38.53
6	15	—	10	38.55	38.53

Diese Form der Baryumchloridmethode zur Bestimmung des freien Alkalis in karbonathaltiger Lauge giebt also absolut richtige Resultate, mag nun die Lauge viel oder wenig Karbonat enthalten. Da, wie wir oben gesehen haben, die Resultate aller anderen hier besprochenen Formen mehr oder weniger abweichen, so sind sie alle mehr oder weniger falsch. Es liegt also gar keine Veranlassung vor, jemals eine andere Form der Ausführung zu wählen, zumal dieselbe noch die einfachste und bequemste ist, indem alles Auffüllen, Abpipettieren, Abfiltrieren oder Auswaschen fortfällt.

Es ist nun selbstverständlich, daß man die vorstehend verzeichneten Ergebnisse auch bei der titrimetrischen Bestimmung von Bikarbonat neben Monokarbonat berücksichtigen wird. Man muß also auch hier, um wirklich genaue Resultate zu erhalten, zur Bestimmung des Gesamtalkalis mit Methylorange als Indikator bis zur „Normalfärbung“ titrieren. Um zu ermitteln, wieviel von dem Alkali als Bikarbonat in der Lösung vorhanden ist, versetzt man mit einer gemessenen, überschüssigen Menge Alkalilauge von bekanntem Wirkungswert, fällt mit überschüssigem Baryumchlorid und titriert direkt, ohne Rücksicht auf das abgeschiedene Baryumkarbonat mit Phenolphthalein als Indikator, bis auf farblos zurück. Die verschwundene Menge Alkali, d. h. die Differenz des zugesetzten gegen das beim Zurücktitrieren gefundene, giebt in bekannter Weise den Gehalt an Bikarbonat.

Einen Beleg für die Richtigkeit der nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate geben die folgenden, mit einer bikarbonathaltigen Sodalösung erhaltenen Zahlen:

No.	Angewendete ccm		ccm $\frac{1}{2}$ normale Salzsäure	
	NaOH	$\begin{cases} \text{Na}_2\text{CO}_3 \\ \text{NaHCO}_3 \end{cases}$	gebr.	Differenz gegen No. 1
1	15	—	38.53	—
2	15	5	37.92	0.61 = 5 · 0.122
3	15	10	37.30	1.23 = 10 · 0.123
4	15	30	34.80	3.73 = 30 · 0.124

Der Minderverbrauch an Salzsäure ist also vollständig proportional der vorhandenen Menge Bikarbonat.

Zusammenfassung.

1. Von den verschiedenen Methoden, welche für die titrimetrische Bestimmung gemischter Lösungen von Alkalihydroxyden und Alkalikarbonaten vorgeschlagen worden sind, liefert nur die Baryumchloridmethode in der von CL. WINKLER empfohlenen Ausführung (direkte Titration der Lösung samt Niederschlag mit Phenolphthaleïn als Indikator) mit Sicherheit richtige Resultate für das Alkalihydroxyd. Das Gesamtalkali kann durch Titration mit Methylorange als Indikator richtig bestimmt werden.

Dasselbe Verfahren ist, mit den erforderlichen Abänderungen, bei der Gehaltsbestimmung von Bikarbonaten einzuschlagen.

2. Methylorange wird, entgegen den früheren Angaben, auch durch Kohlensäure stark verfärbt. Es ist deshalb bei der Titration karbonathaltiger Alkalilaugen mit Methylorange als Indikator stets bis zu einer gewissen „Normalfärbung“ zu titrieren, welche durch eine gleich konzentrierte, wässrige, mit Kohlendioxyd gesättigte Lösung des Farbstoffes definiert ist.

3. Phenolphthaleïn wird, entgegen allen früheren Angaben, auch durch wässrige Lösungen von Alkalibikarbonat gefärbt, wenn diese Lösungen verdünnt sind. Die Färbung wird geschwächt durch Gegenwart von Natriumsalzen starker Säuren und durch Kohlensäure, verschwindet aber erst durch größere Mengen freier Kohlensäure vollständig. Dieser Indikator ist deshalb für die genauere titrimetrische Bestimmung karbonathaltiger Alkalilaugen unbrauchbar.

4. Viele zum Teil bekannte, zum Teil hier neu beschriebene Erscheinungen, wie sie bei Titrationen zu

beobachten sind, werden erst an der Hand der Theorien der modernen physikalischen Chemie verständlich und gewinnen inneren Zusammenhang. Namentlich bedeutet die ARRHENIUS'sche Lehre von der Ionenspaltung der Salze in wässriger Lösung eine neue Ära für das Verständnis und den wissenschaftlichen Ausbau der analytischen Chemie.

Marburg a. L., Chemisches Institut, im Juli 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. August 1896.

Korrosionserscheinungen an Zinkplatten.

Von

F. MYLIUS und R. FUNK.

(Mitteilung aus der Physik.-techn. Reichsanstalt.)

Während die Auflösbarkeit von Zink in Säuren durch zahlreiche Beobachtungen quantitativ verfolgt worden ist, bedürfen die mit dem Lösungsvorgange verbundenen Korrosionserscheinungen des Metalls noch eines genaueren Studiums. Man weiß, daß bei der Korrosion von Anoden aus unreinem Zink die darin vorhandenen Krystalle des reinen Metalls aufgelöst werden, während die dazwischen gelagerten Verunreinigungen als ein krystallischer lockerer Schwamm zurückbleiben. Das der Anode anhaftende Blei resp. Cadmium ist immer zinkhaltig. Auch für den Fall, daß das anodische Metall sehr rein ist, tritt bei der Elektrolyse eine tiefe Korrosion ein, indem die Lamellen des reinen Zinks zuerst verschwinden, die dazwischen befindlichen Blättchen aus unreinem Zink aber erhalten bleiben.¹ In jedem Falle nimmt also die Oberflächenschicht der Anode eine poröse Beschaffenheit an.

Bisweilen zeigt sich aber die Korrosion der Metallanoden in einer anderen Form, welche bisher noch wenig Beachtung gefunden hat.

I. Wird als Anode in Zinksulfatlösung eine in Formsand frisch gegossene Zinkplatte benutzt, so bemerkt man zu Anfang der Elektrolyse kaum einen Angriff, auch wenn schon reichliche Mengen von Zink an der Kathode gefällt worden sind. Bei tagelang fortgesetzter Elektrolyse (Stromdichte 1 Amp.-qdm) zeigt es sich, daß die Oberflächenschicht an einzelnen Punkten durchbrochen und von dort aus unterfressen worden ist, so daß man sie mit einer Nadel

¹ MYLIUS und FROMM, *Diese Zeitschr.* (1895) 9, 163. Der Gehalt dieser stehenbleibenden Blättchen an fremden Metallen beträgt bisweilen weniger als 0.1 %; auch Sauerstoff könnte als Verunreinigung in Betracht kommen.

durchstechen und mit einer Bürste zum größten Teil entfernen kann. Die jenseits dieser Schicht entstandenen Hohlräume vertiefen sich bei fortschreitender Elektrolyse mehr und mehr, sie sind aber durch einzelne stehengebliebene Säulen unterbrochen, welche die Oberflächenschicht tragen. Die letztere schwankt beträchtlich in der Dicke, welche 0.02—0.2 mm betragen kann.

Es ist bemerkenswert, daß diese Erscheinung sowohl bei reinem als bei unreinem Zink beobachtet wird, und daß sich auch das Cadmium dem Zink völlig gleich verhält.

Ist die Metallplatte nicht direkt der Elektrolyse, sondern der chemischen Auflösung durch verdünnte Säuren ausgesetzt, so verläuft der Vorgang ebenfalls in der beschriebenen Weise.¹

Die fragliche Erscheinung unterbleibt völlig, wenn man die Metallplatten gut mit Alkohol abgespült hat; sie wird also augenscheinlich durch fremde Stoffe hervorgerufen, welche, aus der Form an die Gussstücke gelangt, denselben äußerlich anhaften, und welche in Alkohol löslich sind. Genauere Beobachtungen zeigten, daß die Gussplatten ursprünglich durch Wasser oder die Sulfatlösung schwer benetzbar waren.

Dementsprechend zeigen Metallplatten, welche man absichtlich mit einer äußerst dünnen Schicht von Fett, Paraffin, Terpentinöl oder ähnlichen Stoffen überzogen hat, die beschriebene Erscheinung in besonders ausgesprochenem Grade; die Absonderung der Oberflächenschicht unterbleibt aber, wenn man die Platte mit einer dünnen Haut von fester Substanz, z. B. von Schellack, versieht.

Daß eine Fettschicht geeignet ist, ein darunter befindliches Metall vor der Auflösung zu schützen, kann Niemanden befremden; auffallend ist aber, daß dieser Schutz die Erhaltung einer dünnen Metallschicht bewirkt, welche doch zuerst durch die Wirkung des Stromes aufgelöst werden sollte, falls überhaupt eine Durchbrechung der Fettschicht erfolgt.²

Wir haben die Überzeugung gewonnen, daß neben der schützenden Wirkung des Fettes noch eine andere Ursache hier wirksam ist, welche näherer Erforschung bedarf. In den meisten Fällen enthält die abgesonderte Oberflächenschicht die strukturlose „Gushaut“, welche an den in kalte Formen gegossenen Zink- oder Cadmiumplatten niemals fehlt.

¹ Die im Handel befindlichen gegossenen Zinkstangen zeigen die Erscheinung bisweilen sehr deutlich.

² Vergl. MYLIUS und FROMM, *Wied. Ann.* 51, 593.

II. Eine Korrosionsform, welche der bei schwer benetzbaren Gufsstücken beobachteten ganz ähnlich ist, zeigt sich häufig bei dem technischen Zinkblech.

Auch hier bleibt bei dem anodischen Angriff desselben in Zinksulfatlösung eine dünne Oberflächenschicht erhalten; sie wird völlig unterfressen und blättert bei fortschreitender Elektrolyse von der Hauptmasse des Bleches ab.

Dieselbe Erscheinung, welche hier bei dem technischen Zinkblech beobachtet wurde, zeigt sich auch bei gewalzten Blechen aus anderen Metallen; in sehr ausgesprochener Weise z. B. bei dem Silberblech. Wie bei dem Zink leitet sich hier die Korrosion dadurch ein, daß eine dünne Oberflächenschicht an einzelnen Punkten durchbrochen wird; von dort aus findet die Unterwühlung dieser Schicht statt, welche endlich zu einem Abblättern derselben führt.

Im Gegensatz zu dem im ersten Abschnitt erläuterten Falle tritt bei den gewalzten Metallblechen die Erscheinung auch auf, wenn sie mit Alkohol sorgfältig abgespült, also durch die wässerige Lösung völlig benetzbar sind.

Da bei der Elektrolyse konzentrierte Lösungen und geringe Stromdichten (höchstens 1 Amp.-qdm) in Anwendung kamen, so wird man nicht zweifeln dürfen, daß der Unterschied in der Angreifbarkeit hier auf das Material selbst zurückzuführen ist, welches sich nahe der Oberfläche anders verhält, als in den inneren Schichten.

Während wir der Erscheinung bei dem Silberblech noch nicht näher getreten sind, haben wir mit dem Zink einige orientierende Versuche gemacht, um das Wesen des auffälligen Vorganges kennen zu lernen. Dieselben sind in der folgenden Tabelle (S. 154) zusammengestellt.

Aus der Zusammenstellung der Beobachtungen geht zunächst hervor, daß die Absonderung der Oberflächenschichten in auffallender Weise nur eintritt an gewalzten Blechen, welche aus bleihaltigem Zink bestehen, während sie an solchen aus reinem Zink kaum bemerkbar ist.

Es wäre nicht undenkbar, daß durch den Walzprozeß eine räumliche Verschiebung der Bestandteile herbeigeführt würde etwa in der Art, daß die Oberflächenschicht des Bleches stärker bleihaltig würde als die inneren Schichten; für diesen Fall würde die Entstehung einer schwer angreifbaren Schicht verständlich sein.

No.	Versuch	Reines Zink	Technisches Zink
1	Zinkblech elektrolytisch korrodiert	Nichts Auffälliges bemerkbar	Unterfressen einer dünnen zusammenhängend. Oberflächenschicht
2	Gegossene Zinkplatte elektrolytisch korrodiert: a. nach langsamer Abkühlung b. nach schneller Abkühlung	Sogleich Auftreten der Krystallfiguren Desgleichen	Sogleich Auftreten der Krystallfiguren Die Oberfläche bleibt strukturlos; später Auftreten der Krystallzeichnung
3	Gegossene Zinkplatte, langsam abgekühlt, unter Alkohol stark mit einem Porzellanwerkzeug gerieben, dann elektrolytisch korrodiert	Die Oberfläche wird matt, ein Unterfressen findet nicht statt	Die Oberfläche bleibt glänzend; es findet ein deutliches Unterfressen einer etwa 0.02 mm dicken Schicht statt
4	Gegossener Zinkblock, unter Alkoholspülung zersägt, dann elektrolytisch korrodiert	Die gesägte Fläche ist matt ohne besondere Erscheinung	Unterfressen der bearbeiteten Schicht

Die Firma JACOB RAVENÉ SÖHNE hatte die Güte, auf Anregung der Reichsanstalt in der Schlesischen Zinkhütte Versuche nach dieser Richtung anstellen zu lassen; es hat sich dabei ergeben, daß eine solche Wanderung des Bleies bei dem Walzprozeß nicht stattfindet; ebenso geht aus einer seitens der Königlichen Münze der Reichsanstalt übersandten wertvollen Auskunft hervor, daß eine derartige Trennung der Bestandteile bei dem Prägen und Walzen von Metallen noch niemals beobachtet worden ist. Auch wir haben uns durch sorgfältige Analysen die Überzeugung verschafft, daß ein Unterschied in der prozentischen Zusammensetzung bei den einzelnen Schichten von Zinkblech nicht existiert.¹

¹ Anfangs glaubten wir einen solchen feststellen zu können; wir sind aber irregeführt worden durch eine Spur Kupfer und andere Verunreinigungen, welche das Zink an der Oberfläche aus dem Walzapparat aufgenommen hatte. Die bei der Analyse gefundene kleine Differenz im Bleigehalt erklärt sich durch Versuchsfehler.

So ergab z. B. ein technisches 1 mm dickes Zinkblech:

Innere Schicht		Äußere 0.05 mm dicke Schicht	
Blei . . .	1.00 ‰	Blei . . .	0.94 ‰
Cadmium .	0.05 ‰	Cadmium .	0.06 ‰
Eisen . . .	0.05 ‰	Eisen . . .	0.08 ‰

Eine Änderung der prozentischen Zusammensetzung kann daher nicht die Ursache der geschilderten Korrosionserscheinung sein.

Unsere Versuche ergeben weiter, daß die fragliche Korrosionserscheinung nicht auf das gewalzte Blech beschränkt ist, sondern daß man sie auch an gegossenen langsam erstarrten Zinkplatten beobachten kann, deren mechanische Bearbeitung sich nur auf die Oberflächenschicht erstreckt hat. Aber auch hier zeigt sich die Erscheinung nur in dem Falle, daß das Zink bleihaltig ist. Während bei dem Walzen des Metalls nach der gewöhnlichen Art wohl ein Eindringen von Fett und dergl. in die Metallmasse möglich ist, war dies bei unseren Versuchen ausgeschlossen, da die mechanische Bearbeitung unter fortwährender Alkoholspülung geschah. Die hier besprochene Erscheinung muß daher hinsichtlich ihrer Ursachen von der im ersten Abschnitt erwähnten scharf unterschieden werden.

Da auch bei dem Walzprozeß die Metalle nahe der Oberfläche am meisten der Durchleuchtung ausgesetzt sind, so scheint die mechanische Bearbeitung eine ausreichende Ursache für die fragliche Korrosionsform zu sein.

Wodurch die Schwerangreifbarkeit der mechanisch bearbeiteten Schicht hervorgerufen wird, ist aus unseren Versuchen nicht erkennbar; die Veränderungen, welche das gegossene Zink durch den mechanischen Prozeß erfährt, können mannigfacher Natur sein; die Thatsache aber, daß die beobachteten Erscheinungen nur an unreinem, bleihaltigem Zink beobachtet werden, scheint darauf hinzuweisen, daß hier die durch die Bearbeitung hervorgerufene nähere Vermischung der Bestandteile wesentlich in Betracht kommt.

Bleihaltiges Zink gehört zu denjenigen Legierungen, welche das mittlere elektrische Leitvermögen der in ihnen enthaltenen Volumina ihrer Bestandteile besitzen. MATTHIESSEN¹ schloß hieraus, daß in

¹ MATTHIESSEN und HOLZMANN, *Pogg. Ann.* (1860) 110, 190.

diesen Legierungen die Bestandteile unverbunden nebeneinander existieren. Für das langsam abgekühlte gegossene technische Zink ist dies nach zahlreichen neueren Beobachtungen eine Tatsache. Krystalle aus reinem Zink befinden sich darin von den Verunreinigungen räumlich getrennt auch dann, wenn der Bleigehalt des Metalls weniger beträgt als 0.03 %.¹ Die mechanische Bearbeitung unreinen Zinks kann daher dahin wirken, die grobe Mischung feiner, mehr homogen zu machen. Es würde hier eine ähnliche Wirkung erzielt werden wie bei der plötzlichen Abkühlung des geschmolzenen Metalls, bei welcher die Bestandteile nicht Zeit haben, sich in groben Krystallen abzusondern. Für das schnell abgekühlte Zink ist thatsächlich durch Untersuchungen von BOLLEY² und von RAMMELSBURG³ festgestellt worden, daß es sich in Säuren wesentlich langsamer löst als nach langsamer Erstarrung. Sowohl hier wie nach der mechanischen Bearbeitung erscheint also die Korrosionsfähigkeit des Metalls durch innige Vermischung der Bestandteile vermindert.

Ergebnis.

1. Gegossene Zink- und Cadmium-Anoden erfahren unter dem Einfluß anhaftender Öle eine Korrosion, bei welcher die Oberflächenschicht dem elektrolytischen Angriff entzogen und als solche abgesondert wird.
2. Gewalzte Metallbleche erleiden eine ähnliche Korrosion, welche aber mit der Wirkung fettartiger Substanzen nichts zu thun hat.
3. Für bleihaltiges Zink wird die Korrosionsfähigkeit durch plötzliche Abkühlung bei dem Gufs und ebenso durch mechanische Bearbeitung wesentlich gehemmt. Der letztere Einfluß kann zur Bildung unterfressener Oberflächenschichten führen.
4. Für die Korrosionsfähigkeit des reinen Zinks ist die mechanische Bearbeitung von geringem Einfluß.

¹ MYLIUS und FROMM, *Diese Zeitschr.* 9, 144.

² BOLLEY, *Lieb. Ann.* 95, 294.

³ RAMMELSBURG, *Berl. Akad. Ber.* 1880, 225.

Charlottenburg, 1. Juli 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1896.

Notiz über die elektrolytische Reinigung des Cadmiums.

Von

F. MYLIUS und R. FUNK.

(Mitteilung aus der Physik.-techn. Reichsanstalt.)

Reines Zink kann man sich jetzt leicht auf elektrolytischem Wege verschaffen. Gleichzeitige Versuche von MYLIUS und FROMM¹ über die Elektrolyse wässriger Zinksulfatlösung, und von R. LORENZ² über diejenige geschmolzenen Zinkchlorids haben ergeben, daß das auf beiden Wegen gereinigte Zink von metallischen Verunreinigungen so gut wie frei ist.³ Aus einer Mitteilung von FUNK⁴ geht ferner hervor, daß auch die nichtmetallischen Elemente, insbesondere Schwefel und Kohlenstoff, im gereinigten Zink nicht enthalten sind.

Auch zur Reinigung des Cadmiums ist nach LORENZ⁵ die Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids anwendbar; derselbe fand sie aber wegen der sich bildenden Zwischenprodukte weniger bequem als für das Zink.

Daß man auch das Cadmium leicht durch elektrolytische Übertragung in Sulfatlösung reinigen kann, möchten wir hier im Anschluß an unsere frühere Arbeit über das Zink kurz erläutern. Die eingehende Beschreibung unserer Versuche würde auf eine Wiederholung des über das Zink Gesagten hinauskommen; wir beschränken uns daher darauf, unsere Erfahrungen in wenigen Zeilen wiederzugeben.

Als Verunreinigung des Cadmiums kommt neben Zink wesentlich Blei in Betracht.

¹ MYLIUS und FROMM, *Diese Zeitschr.* (1895) 9, 144.

² R. LORENZ, *Diese Zeitschr.* (1895) 10, 78.

³ Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Reinigung durch Elektrolyse des geschmolzenen Salzes noch etwas weiter führt als diejenige der Lösungen.

⁴ ROBERT FUNK, *Diese Zeitschr.* (1896) 11, 49.

⁵ LORENZ l. c.

Während das Blei vom Zink nur in beschränkter Weise gelöst wird, vermischt es sich im geschmolzenen Zustande mit dem Cadmium in jedem Verhältnis, ohne daß durch nachträgliche Abscheidung eine Schichtenbildung erfolgt. Ein Versuch mit einer im Verhältnis der Atomgewichte hergestellten Mischung ergab nach dem Erstarren in der obersten Schicht 65.81%, in der untersten Schicht 66.62% Blei. Eine solche Mischung wurde unter Umrühren einige Minuten auf der Erstarrungstemperatur gehalten, worauf die entstandenen Krystalle mit Hilfe eines Glastrichters von der bei 240° noch flüssigen Mutterlauge getrennt wurden. Die Analyse ergab in den Krystallen 38.5%, in der Mutterlauge 68.3% Blei. Das Erstarren der Metalllösung hat zur Abscheidung von Cadmiumkrystallen geführt.

Die Verwandtschaft des Bleies zum Cadmium im festen Zustande ist also sehr gering, und eine Verbindung CdPb ist nicht existenzfähig.

Auch bei dem Erstarren von Cadmium, welches wesentlich weniger Blei enthält, findet eine Trennung der Bestandteile statt. So ergaben weitere Scheidungsversuche mit halberstarrten Metallmischungen von 2 resp. 0.7% Bleigehalt

Krystalle:	Mutterlauge:
0.77 % Blei.	2.34 % Blei.
0.5 % Blei.	0.8 % Blei.

Eine gegossene Platte von unreinem Cadmium stellt also keine homogene Substanz dar, sondern enthält gleich dem Zink die Verunreinigungen in Form abgesonderter Massen, wie es für den Prozeß der elektrolytischen Reinigung besonders zuträglich ist.

Das zu den Versuchen dienende von KAHLBAUM bezogene Metall war bereits außerordentlich rein und enthielt nach unserer Analyse:

Blei	0.03 %
Eisen kaum . . .	0.001 %
Zink weniger als	0.01 %

Das Blei kann mit großer Vollständigkeit aus der Sulfatlösung unter Anwendung von Platinelektroden und eines sehr schwachen Stromes abgeschieden werden, wobei es, wie bei der Analyse der Zinksulfatlösung näher beschrieben, teils an der Kathode als Metall, teils an der Anode als Superoxyd auftritt.

Zur Erkennung des Eisens ist die Rhodanreaktion am geeignetsten.

Zur Entdeckung eines Zinkgehaltes im Cadmium kann eine sehr einfache Trockenprobe empfohlen werden. Man schmilzt das Metall in einem Porzellantiegel bei Luftzutritt ohne wesentliche Überhitzung; darauf durchbricht man die Oxydschicht mit Hilfe eines Glasstabes, so daß das blanke Metall zum Vorschein kommt. Entstehen nun auf diesem innerhalb weniger Sekunden bunte Anlauffarben, so ist das Cadmium merklich frei von Zink. Unterbleiben dieselben, so ist Zink vorhanden. In diesem Falle ist die Oxydation des Cadmiums verzögert worden, und es ist zunächst Zinkoxyd entstanden, welches keine grellen Anlauffarben zeigt. Die Reaktion ist sehr empfindlich und erlaubt weniger als 0.01% Zink im Cadmium zu erkennen.

Zur quantitativen Bestimmung des Zinks bleibt kaum ein anderes Mittel übrig, als das Cadmiummetall elektrolytisch durch eine ganz verdünnte Säure- oder Salzlösung von der Anode zur Kathode wandern zu lassen,¹ wobei das Zink in der Lösung verbleibt und jetzt von der kleinen Menge des in der Lösung vorhandenen Cadmiums leicht analytisch trennbar ist. Die Übertragung nimmt man zweckmäßiger in einer Platinschale vor, welche als Kathode benutzt wird und zur Aufnahme des Cadmiums Quecksilber enthält.

(10 g eines mit 0.1% Zink verunreinigten Cadmiums ergaben bei einer derartigen Analyse 0.0225 g Zinksulfat, entsprechend einem Zinkgehalt von 0.091%).

Behufs der Reinigung haben wir das Cadmium mit Hilfe konzentrierter Cadmiumsulfatlösungen elektrolytisch auf Platin- oder Cadmiumbleche übertragen, wobei die Elektroden senkrecht gestellt waren. Die Stromdichte betrug 0.5—1 Amp. pro Quadratdecimeter Anodenfläche; von den Anoden wurde das locker anhaftende cadmiumhaltige Blei hin und wieder abgebürstet.

Bei dem an der Kathode sich ablagernden Cadmium hat man weniger eine „Schwammbildung“ zu fürchten, als bei dem Zink, was anscheinend mit der geringeren Oxydationsfähigkeit des Cadmiums im Zusammenhang steht. Immerhin wird aber auch hier die Bildung des schwammförmigen Metalls öfters beobachtet; sie wird durch dieselben Mittel befördert und verhindert, welche für das schwammförmige Zink bekannt sind; um sie ganz zu vermeiden, ist

¹ Entsprechend der Bestimmung von leichten Metallen im Zink vergl. l. c. S. 150.

es auch hier notwendig, die Lösung ein wenig sauer zu erhalten. Wenn man versäumt, im Bade ein kräftiges Rührwerk anzubringen, so macht es Schwierigkeiten, dickere Metallplatten an der Kathode zu erzeugen; die Niederschläge werden sehr leicht rauh von einzelnen hervorragenden Krystallen, wodurch ein Auswechseln des Kathodenbleches nötig wird.

Die Cadmiumniederschläge lassen sich leicht von den Kathodenblechen ablösen. Wird das Metall zusammengeschmolzen und mit Hilfe des Vakuums in Glaskolben sublimiert, so gewinnt man es in Form flacher Nadeln und silberglänzender sechsseitiger Tafeln, welche häufig zu rauen Säulen vereinigt sind.

In dem so erhaltenen gereinigten Cadmium konnte auf chemischem Wege keine Verunreinigung nachgewiesen werden. Aus der Empfindlichkeit der bei dem Zink kürzlich eingehend verfolgten Reaktionen zu schließen, kann man das Cadmium auf dem angegebenen Wege so weit reinigen, daß es wahrscheinlich kaum noch 0.001 % metallische Verunreinigung enthält. Das Cadmium gehört also, wie das Zink, zu denjenigen Metallen, welche man sich leicht im Zustande großer Reinheit verschaffen kann.

Charlottenburg, 5. Juni 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1896.

Über Trennung und Nachweis von Kalium und Natrium.

Von

D. ALBERT KREIDER und J. E. BRECKENRIDGE.¹

Zum Nachweis kleiner Mengen von Kalium und Natrium stand uns bisher nur die Methode der spektroskopischen Beobachtung zur Verfügung. Es läßt sich damit allerdings das Vorhandensein dieser Elemente ziemlich sicher nachweisen, doch erlaubt diese Methode nicht, damit annähernd quantitative Bestimmungen derselben zu erzielen, wenn man nicht sehr schwierige quantitative Vergleiche anstellen will. Da andererseits die Anwesenheit der geringsten Spur eines der beiden Elemente genügt, um die ihnen charakteristischen Linien im Spektroskop zu zeigen, so führt dasselbe leicht zu falschen Schlüssen, da fast alle angewandten Reagentien Spuren von Alkali enthalten. Während es einem sorgfältigen Beobachter leicht gelingt, die Abwesenheit von Kalium nachzuweisen, so läßt auch diesen seine Erfahrung mitunter im Stich, wenn es sich um das überall anwesende Element Natrium handelt. Es schien uns daher ratsam, zu versuchen, ob sich nicht eine Methode zur direkten Bestimmung des Natriums mit Hilfe der Perchloratmethode, deren Anwendung zur quantitativen Bestimmung des Kaliums wir in einer früheren Abhandlung² nachgewiesen hatten, begründen läßt. Der Umstand, daß das Kaliumperchlorat völlig unlöslich in 97 % igem Alkohol ist, während das Natriumsalz in demselben leicht löslich ist, giebt uns ein einfaches Mittel zur Trennung der beiden Elemente und zum Nachweis des ersteren. Nach dem Abfiltrieren von dem unlöslichen Kaliumperchlorat läßt sich das Natriumsalz leicht in das Chlorid oder Sulfat überführen, in welcher Form es in Alkohol unlöslich ist und ebenfalls leicht nachgewiesen werden kann.

¹ Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE.

² Diese Zeitschr. 10, 270.

Da nach den Versuchen des einen von uns die Bestimmung des Kaliums nach dieser Methode eine sehr genaue ist, bemühten wir uns, die Bedingungen aufzufinden, bei denen die Auffindung des Natriums am einfachsten und schärfsten ist. Zur Überführung des Natriumperchlorats in das Chlorid versuchten wir zuerst anstatt freier Salzsäure verschiedene in Alkohol lösliche Chloride anzuwenden, da zu befürchten war, daß beim Hinzufügen von freier Säure zu der noch Überchlorsäure enthaltenden alkoholischen Lösung die außerordentlich explosiven Perchlorsäureäther gebildet würden, doch ergab Anilinchlorhydrat, das durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Anilin mit gasförmiger Salzsäure dargestellt war, so unzulängliche Resultate, daß wir doch zur Anwendung freier Säure zurückgriffen. Perchlorsäureäther schien selbst bei Anwesenheit von beträchtlichen Mengen von Perchlorsäure beim Siedepunkt der Mischung nicht zu entstehen. Sehr konz. Salzsäure darf man jedoch nicht anwenden, da sich ergab, daß beim Hinzufügen derselben in Mengen von 1 Tropfen bis zu 10 ccm zu einer Lösung von 0.01 g Natriumperchlorat in 5 ccm 97%igem Alkohol nicht die geringste Trübung wahrzunehmen war. Bei Anwendung eines mit Salzsäure gesättigten Alkohols anstatt der wässrigen Lösung konnten mit 5 ccm desselben Mengen von 0.002—0.003 g Natriumperchlorat mit Sicherheit nachgewiesen werden. Doch erreichte die Reaktion in dieser Weise noch nicht die gewünschte Schärfe. Konz. Schwefelsäure ergab ein gleiches Resultat, wenn man nur einen Tropfen derselben verwandte. Bei einem Überschufs von Säure verschwand die Trübung indes wieder. Am wirksamsten erwies sich die Anwendung gasförmiger Salzsäure, deren wasserentziehende Wirkung auf den Alkohol die Unlöslichkeit des Natriumperchlorats bedeutend vermehrt und dadurch die Empfindlichkeit der Reaktion in dem gewünschten Mafse steigert, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht. Das angewandte Natrium wurde bei diesen Bestimmungen als Perchlorat abgewogen. Es war dargestellt durch Verdampfen einer Lösung von Chlornatrium, die frei von Kalium- und Ammoniumsalzen war, mit Perchlorsäure, bis die Überführung in das Perchlorat eine vollkommene war. Der Überschufs der Säure wurde dann durch Erhitzen in einem Tiegel verflüchtigt. 2 g des so dargestellten Salzes wurden in 200 ccm 97%igem Alkohol gelöst und davon abgemessene Mengen bei den Bestimmungen, bei welchen mehr als 0.001 g Natriumperchlorat angewandt wurde, zur Untersuchung benutzt. Da wir aber bald bemerkten, daß auch kleinere Mengen

mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten, wurde später eine Lösung von 0.05 g in 100 ccm Wasser als Normallösung angewandt. Jede Lösungsmenge wurde vor dem Hinzufügen des Alkohols zur Trockne verdampft, in Alkohol gelöst und gasförmige Salzsäure eingeleitet, während die Lösung durch Wasser gekühlt war. Für die Darstellung der Salzsäure wandten wir den bekannten Apparat an, der aus einem Kolben mit seitlichem Ansatz, der das Chlor-natrium und konz. Salzsäure enthält, und mit einem Tropftrichter versehen ist, durch welchen man die konz. Schwefelsäure nach Bedarf zufließen lassen kann.

Tabelle I.

Angewandtes NaClO_4 g	Berechnetes Na_2O g	97 % Alkohol ccm	Natrium läßt sich nachweisen
0.0100	0.00250	10	sehr deutlich
0.0050	0.00125	10	" "
0.0040	0.00100	10	" "
0.0030	0.00075	10	" "
0.0030	0.00075	10	deutlich
0.0020	0.00050	10	"
0.0020	0.00050	10	"
0.0010	0.00025	10	"
0.0005	0.00012	10	Spur
0.0003	0.00006	10	"
0.0001	0.00003	10	keins
0.0000	0.00000	10	"
0.0010	0.00025	40	deutlich

Aus den Versuchen geht hervor, daß bei Anwendung von 10 ccm 97 %igen Alkohols durch gasförmige Salzsäure 0.0003 g Natriumoxyd mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. Sättigt man den Alkohol mit Salzsäure, so lassen sich noch 0.00006 g Natriumoxyd deutlich erkennen. 10 ccm Alkohol genügen in jedem Fall, da sich ungefähr 2 g Natriumperchlorat in dieser Menge lösen, doch lassen sich selbst bei Anwendung von 40 ccm 0.0002 g Natriumoxyd noch deutlich nachweisen. Die Methode kann also jedenfalls sehr gut zur quantitativen Bestimmung des Natriums dienen. Die Anwendung absoluten Alkohols scheint die Empfindlichkeit der Reaktion nicht zu vergrößern.

Tabelle II enthält die Bestimmungen mit Mischungen der beiden Elemente. Natrium und Kalium wurden aus getrennten

Normallösungen entnommen, die 1 g gereinigtes Perchlorat in 100 ccm destilliertem Wasser enthielten; nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade wurde der Rückstand mit der obigen Menge von 97%igem Alkohol behandelt, das unlösliche Kaliumperchlorat mittels eines trockenen Filters und sorgfältig getrockneten Glasapparates abfiltriert und das Filtrat mit gasförmiger Salzsäure gesättigt.

Tabelle II.

Angewandtes KClO_4	Berechnetes K_2O	Angewandtes NaClO_4	Berechnetes Na_2O	Es läßt sich nachweisen	
g	g	g	g	Kalium	Natrium
0.0500	0.01699	0.0500	0.01250	sehr deutl.	sehr deutl.
0.0200	0.00680	0.0200	0.00500	„ „	„ „
0.0100	0.00340	0.0100	0.00250	„ „	„ „
0.0050	0.00170	0.0050	0.00125	„ „	„ „
0.0040	0.00136	0.0040	0.00100	deutlich	deutlich
0.0030	0.00102	0.0030	0.00075	„	„
0.0020	0.00068	0.0020	0.0005	„	„
0.0010	0.00034	0.0010	0.00025	„	„
0.0005	0.00017	0.0005	0.00012	Spur	Spur
0.0003	0.00010	0.0003	0.00007	„	„
0.0001	0.00003	0.0001	0.00003	ger. Spur	keins
0.0000	0.00000	0.0100	0.00250	keins	sehr deutl.
0.0100	0.00340	0.0000	0.00000	sehr deutl.	keins

Aus den Bestimmungen geht hervor, daß die beiden Elemente neben einander nach dieser Methode mit Leichtigkeit nachgewiesen und bestimmt werden können. Will man die Methode praktisch verwerten, so ist es natürlich notwendig, vorher alle anderen störenden Beimengungen zu entfernen. Kalium kann allerdings mit Sicherheit auch bei Gegenwart von anderen Basen und Säuren, ausgenommen Ammonium, Cäsium, Rubidium und Schwefelsäure, leicht nachgewiesen werden, doch erfordert eine große Zahl von Elementen, deren Chloride in Alkohol löslich sind, ihre Entfernung vor der Prüfung auf Natrium.

Von den Alkalien ist nur die Anwesenheit von Ammoniak unzulässig. Lithium wirkt weder für den Nachweis von Kalium noch von Natrium störend. Es geht dies aus einem Versuch hervor, bei welchem 0.1 g Chlorlithium durch Verdampfen mit einem Überschuß von Perchlorsäure in das Perchlorat übergeführt und nach dem Trocknen mit 10 ccm 97%igem Alkohol behandelt wurde.

Das Salz gab eine vollkommen klare Lösung, welche auch nach Sättigen mit Salzsäure und Abkühlen vollständig klar blieb. Schwefelsäure muß entfernt werden wegen der Unlöslichkeit des Natriumsulfats in Alkohol. Bei Ausführung der Versuche, bei welchen Gemische von Kalium und Natrium mit anderen Säuren und Basen in Anwendung kamen, und deren Resultate in Tabelle III zusammengestellt sind, verfahren wir in folgender Weise:

Die verschiedenen Gruppen von Basen wurden nach einander in der gewöhnlichen Weise entfernt; durch Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung, Blei, Quecksilber, Kupfer und Zink, dann Baryum und Calcium durch Ammoniumkarbonat, welches dann wieder durch Eindampfen des Filtrats und Erhitzen des Rückstandes entfernt wurden. Der Rückstand wurde wieder gelöst, mit Baryumhydroxyd behandelt zur Entfernung des Magnesiums, und der Überschuß an Baryumhydroxyd nach dem Filtrieren durch Ammoniumkarbonat gefällt, filtriert und das Ammoniaksalz wie vorher entfernt. Der Rückstand wurde dann mit 10 ccm kochendem Wasser behandelt und nochmals zur Entfernung der etwa gebildeten organischen Substanz filtriert. Das Filtrat wurde je nach der Menge des Niederschlages mit 0.1—0.5 ccm reiner Perchlorsäure vom spez. Gew. 1.7 versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich die weißen Dämpfe der Perchlorsäure zeigten. Ist die Menge des Natriums groß, so geht man sicherer, wenn man das Eindampfen öfter wiederholt, um eine vollständige Überführung in das Perchlorat zu erreichen und in diesem Falle ist etwas mehr Säure anzuwenden. Der Rückstand wird jetzt mit 97%igem Alkohol behandelt. Die Anwesenheit von Kalium beweist ein ungelöst zurückbleibender Körper. Derselbe wird durch ein trockenes Filter abfiltriert und in das Filtrat gasförmige Salzsäure eingeleitet, wodurch vorhandenes Natrium, wenn es in größeren Quantitäten als 0.0005 g Oxyd vorhanden ist, als körniger Niederschlag gefällt wird.

Tabelle III.

Angewandte Basen als Nitrate Pb.Cu.Al.Fe.Zn.Ba.Co.Mg. von jedem g	Angewandtes K ₂ O g	Angewandtes Na ₂ O g	Es läßt sich nachweisen	
			Kalium	Natrium
0.0500	0.0000	0.0000	geringe Spur	Spur
0.0500	0.0017	0.0012	deutlich	deutlich
0.1000	0.0000	0.0000	geringe Spur	Spur
0.1000	0.0000	0.0005	" "	deutlich

Auch in den Fällen, wo kein Natrium und Kalium angewandt war, konnten Spuren dieser Elemente nachgewiesen werden. Es beweist dies die außerordentliche Empfindlichkeit der Methode, welche selbst die kleinsten Mengen von Kalium und Natrium, die auch in den reinsten chemischen Reagentien zugegen sind, zu erkennen gestattet. Es enthält ja auch destilliertes Wasser, das in Glasgefäßen aufbewahrt wird, immer kleine Spuren von Natrium. Indessen erschien bei den obigen Versuchen, bei welchen kein Natrium angewandt war, erst nach vollständiger Sättigung der Lösung mit gasförmiger Salzsäure eine geringe Trübung, während bei Mengen von mindestens 0.0005 ccm Natriumoxyd der Niederschlag in körniger Form sich bildete und zwar bevor der Alkohol vollständig mit Salzsäure gesättigt war. Es genügen diese Unterschiede, um mittels der Methode das Natrium qualitativ nachzuweisen.

Darstellung der Perchlorsäure. Nach den Versuchen des einen von uns wird die Perchlorsäure dargestellt, indem man Natriumchlorat durch Erhitzen in das Perchlorat überführt, das noch zurückbleibende Chlorat durch Behandeln mit konz. Salzsäure entfernt, dann von dem gebildeten Chlornatrium durch einen Gooch-Tiegel absaugt und den Überschuss von Salzsäure durch Verdampfen entfernt. Die so erhaltene Perchlorsäure ist bei der Bestimmung des Kaliums brauchbar, jedoch nicht für den Nachweis von Natrium, da sie immer noch kleine Mengen dieses Elementes enthält, welche aus dem Chlornatrium herrühren, das in konz. Salzsäure nicht absolut unlöslich ist. Zur Entfernung dieses Chlornatriums muß die Perchlorsäure destilliert werden und wir bemühten uns daher, die besten Bedingungen für diesen Prozeß aufzufinden. Um einen Verlust durch Zersetzung der Perchlorsäure zu verhindern, wurde die Destillation unter vermindertem Druck ausgeführt, ohne daß die Säure vorher durch Verdampfen stark konzentriert war. Hat man große Mengen von der Perchlorsäure im Destillierkolben, so stößt dieselbe beim Sieden selbst bei Anwendung von Porzellanstückchen mit derartiger Heftigkeit, daß die Flüssigkeit in den Kondensationsapparat herüber geschleudert wird. Man muß daher in der Art destillieren, daß man nur eine sehr geringe Menge der konz. Säure im Destillierkolben hat und diese Menge durch langsames Zufügen ohne Aufhebung des Vakuums ersetzen. Gummistopfen und Verbindungen sind zu vermeiden, da die Säure sich in ihnen kondensieren und dabei oxydierbare Substanz in den Kolben zurück-

führen kann, wodurch leicht gefährliche Explosionen hervorgerufen werden.

Wir wandten daher einen Destillierkolben von 100 ccm Inhalt an, in dessen Tubus ein Tropftrichter, dessen Röhre bis tief in den Kolben hereinreichte, angeschmolzen war. Der Hahn des Tropftrichters wurde sorgfältig von Vaseline gereinigt und mit Metaphosphorsäure bestrichen. Die Phosphorsäure war dargestellt durch Erhitzen von syrupöser Orthophosphorsäure auf 350°. Die seitliche Ableitungsröhre des Kolbens war etwas aufwärts gebogen, bevor sie in die Vorlage überführte. Als Vorlage diente ein Kolben von 250 ccm Inhalt, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen war. In die eine Durchbohrung reichte ziemlich tief in den Kolben hinein die Röhre des Destillierkolbens, während die andere eine mit Glaskugeln versehene Röhre enthielt, welche mit angefeuchtetem Ätzkali gefüllt waren. Dieselbe sollte die geringen Mengen von Chlor, welche sich durch eine unvermeidliche Zersetzung der Säure bildeten, absorbieren und so das Quecksilber der Luftpumpe schützen. Die Pumpe wurde 20 Minuten in Thätigkeit gesetzt, wobei der Druck auf ungefähr 8 mm sank, und dann mit der Destillation begonnen. Der Druck verminderte sich weiter bis auf 3—5 mm und wurde in dieser Höhe erhalten. Der Boden des Destillierkolbens war mit einer ziemlich dicken Schicht von kleinen Porzellanstückchen bedeckt und der ganze Kolben mit einem Cylinder von dünnem Eisenblech umgeben, dessen obere Öffnung durch eine Asbestplatte geschlossen war. Eine möglichst gleichmäßige Temperatur des ganzen Apparates bis zu der Stelle, an welcher die Säure kondensierte und in die Vorlage floß, war in dieser Weise erreicht. Man ließ 3—4 ccm der Säure in den Kolben einfließen, steigerte nun die Temperatur auf 130° und ließ die Säure langsam in dem Verhältnis, in welchem sie sich in der Vorlage kondensierte, nachfließen, indem man zugleich Sorge trug, daß die Flüssigkeit im Destillationskolben nie ganz verschwand. Das Zufließen der Säure geschah, ohne daß der Kolben sich dabei abkühlte, da die Flüssigkeit durch die Porzellanstückchen sofort verteilt wurde. Bei einer sorgfältigen Befolgung der vorstehenden Angaben wird man sicher gute Resultate erzielen. Wir destillierten in dieser

¹ Die Benutzung der Phosphorsäure zum Schlüpfrigmachen eingeschliffener Glasteile ist für alle Fälle zu empfehlen, die ein Einfetten verbieten.

Weise 25—40 ccm in der Stunde. Da das Destillationsprodukt das Dihydrat der Perchlorsäure ist, die konzentrierteste Form, in welcher dieselbe Bestand hat, von welchem 0.1 g Kaliumoxyd nur 0.16 ccm erfordert, so läßt sich nach diesem Prozeß eine für eine Reihe von Bestimmungen genügende Menge Säure ohne große Schwierigkeit darstellen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

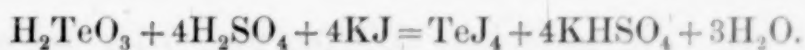
Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1896.

Über die Bestimmung des Tellurs durch Fällung als Jodid.

Von

F. A. GOOCH und W. C. MORGAN.¹

BERZELIUS giebt an, daß Jodwasserstoffsäure und tellurige Säure unter Bildung von Tellurtetrajodid auf einander einwirken. Dieses wird dann durch Wasser in das Oxyjodid und durch Überschufs von Alkalijodid in ein lösliches Doppelsalz übergeführt. WHEELER² zeigte, daß das Doppelsalz, welches beim Kochen von telluriger Säure mit einer konz. Lösung von Jodkalium und verdünnter Jodwasserstoffsäure entsteht, einer bestimmten Verbindung von der Formel $2\text{KJ} \cdot \text{TeJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Wir haben nun beobachtet, daß, wenn man Jodkalium zu einer kalten Lösung von telluriger Säure hinzufügt, die wenigstens $\frac{1}{4}$ ihres Volums an konz. Schwefelsäure enthält, keine Bildung eines Doppelsalzes erfolgt, wenn nicht die Menge des Jodkalium den Betrag übersteigt, welcher notwendig ist, um die tellurige Säure in das Tetrajodid überzuführen, gemäß der Gleichung:



Das so gebildete Tellurtetrajodid ist in Schwefelsäure von der angegebenen Stärke vollkommen unlöslich. Im Überschufs von Jodkalium dagegen ist es löslich und wird von Wasser unter Bildung von Telluroxyjodid und Jodwasserstoffsäure zersetzt. Es entsteht zuerst als fein verteilter dunkelbrauner Niederschlag, der sich beim kräftigen Rühren der Lösung zusammenballt und gut absitzt, während die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar wird. Man kann von dieser Eigenschaft Gebrauch machen, um bei vorsichtigem Zusatz von Jodkaliumlösung den Punkt zu bestimmen, bei welchem die Fällung des Tellurjodids vollständig ist, und es läßt sich hierauf

¹ Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE.

² Diese Zeitschr. 3, 428.

eine einfache Methode zur direkten volumetrischen Bestimmung kleinerer Mengen von Tellur begründen.

Wir benutzten bei unseren Versuchen Tellurdioxyd, welches durch Oxydation von reinem Tellur mit Salpetersäure und Erhitzen des Rückstandes bis zur Rotglut dargestellt war. Abgewogene Mengen dieses Oxyds wurden im Erlenmeyerkolben in sehr wenig konz. Ätzkalilösung gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig neutralisiert, bis die tellurige Säure eben wieder gelöst war. Zu dieser Lösung wurde halb verdünnte Schwefelsäure in solcher Menge zugesetzt, daß nach dem Vermischen mit der wässerigen Lösung von Jodkalium die konz. Schwefelsäure wenigstens $\frac{1}{4}$ des ganzen Volums der Lösung betrug. Der Erlenmeyerkolben wurde nun auf eine Glasplatte, die mittelst Holzklötzchen ungefähr 1 cm über der mit weißem Papier bedeckten Oberfläche des Tisches stand, gesetzt. Eine ungefähr $\frac{1}{10}$ Normallösung von Jodkalium (frei von Jodat), deren Jodgehalt vorher sorgfältig nach der in einer früheren Abhandlung¹ aus unserem Laboratorium beschriebenen Methode bestimmt war, liefs man langsam aus einer Burette in die Mitte des Erlenmeyerkolbens einfließen. Sobald die Tropfen der Jodkaliumlösung an die Flüssigkeit gelangten, bildete sich ein Niederschlag, und wenn dann die Flüssigkeit so undurchsichtig geworden war, daß die Wirkung der einfallenden Jodkaliumlösung nur noch schwierig beobachtet werden konnte, schüttelte man den Kolben, bis der Niederschlag sich zusammengeballt und abgesetzt hatte und setzte die Titration von neuem fort. Wir arbeiteten mit Mengen von Tellurdioxyd, die zwischen 0.025 g und 0.1 g schwankten. Eine gröfsere Menge läfst sich kaum mit Genauigkeit bestimmen, ohne den Niederschlag jedesmal durch Filtration zu entfernen. Bei einer Gröfse des Erlenmeyerkolbens von 10 cm Durchmesser am Boden und einem schließlichen Volum von nicht mehr als 100 ccm konnten wir die Fällung leicht verfolgen.

Die Resultate einer Reihe von Bestimmungen, welche nach der oben beschriebenen Methode ausgeführt wurden und die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind, stimmen ziemlich überein und genügen der Theorie des Vorganges, wenn wir das Atomgewicht des von uns benutzten Tellurs zu 127 annehmen. Wir sind berechtigt, diese Zahl als die richtige zu betrachten, da sie sich als Mittel ergibt aus 12 Oxydationsversuchen durch Normalperman-

¹ *Amer. Journ. Sc. and Arts.* 29, 188.

ganatlösung, die mit dem gleichen Tellurmaterial ausgeführt wurden, welches auch oben in Anwendung kam, ebenso wie die aus den 12 Reduktionsversuchen¹ der so erhaltenen Tellursäure mit Bromwasserstoffsäure.

Schließl. Volum ccm	Konzentriert. H ₂ SO ₄ ccm	Als KJ angewandt. J g	Angewandtes TeO ₂ g	Gefundenes TeO ₂ g	Fehler
50	17	0.0706	0.0223	0.0221	−0.0002
50	17	0.0764	0.0244	0.0239	−0.0005
50	17	0.1591	0.0496	0.0499	+0.0003
60	17	0.1655	0.0517	0.0519	+0.0002
60	17	0.1578	0.0498	0.0494	−0.0004
80	30	0.1591	0.0498	0.0499	+0.0001
100	30	0.3179	0.1001	0.0997	−0.0004
100	30	0.3186	0.1008	0.0999	−0.0009
100	30	0.3208	0.1011	0.1005	−0.0006
100	30	0.3208	0.1010	0.1005	−0.0005

Die Bestimmungen zeigen, daß die Methode, welche sehr rasch auszuführen ist, genaue Resultate ergibt.

¹ Diese Zeitschr. 7, 132.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1896.

Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen.

Von

S. M. JÖRGENSEN.

VIII. Mitteilung.

Von der sehr zeitraubenden Arbeit über die Oxalsäureverbindungen der Kobaltammoniake in Anspruch genommen, fand ich nicht Gelegenheit, auf WERNER's antikritische Auseinandersetzungen¹ näher einzugehen. Auch jetzt finde ich dazu keine Veranlassung. Die Art und Weise, auf welche er polemisiert, ladet wenig dazu ein.² Die Frage läßt

¹ *Diese Zeitschr.* 8, 153.

² Nur ein paar Beispiele möchte ich anführen, um seine Polemik zu charakterisieren.

In *Dieser Zeitschr.* 3, 323 hatte WERNER gesagt: „Dafs man mit der heutigen Valenzlehre nicht zum Ziele kommt, ist klar Wir sehen deshalb zunächst vollständig von derselben ab.“ Das gab ich (*das.* 5, 147) mit folgenden Worten wieder: „W. sieht von der heutigen Valenzlehre teilweise ab.“ Dagegen polemisiert nun WERNER (*das.* 8, 154) folgendermaßen: „Zunächst sucht er (JÖRGENSEN) meine Entwicklungen schon dadurch zu diskreditieren, dafs er dieselben in offenem Aufbruch hinstellt mit dem Valenzbegriff.“

Ich hatte (*Diese Zeitschr.* 7, 316) eine Reihe sachlicher Gründe angeführt, um in meiner Kritik nicht auch auf die Platinbasen einzukommen. WERNER sagt (*das.* 8, 156) darüber: „Ich verstehe den Beweggrund, der J. dabei leitet, vollständig,“ und unterschiebt nun, dafs ich mir wohl bewußt wäre, seine und MIOLATI's Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Salze der Platinbasen reichten vollständig hin, um die ältere Theorie von den Kobaltbasen über den Haufen zu werfen.

Diese Zeitschr. 8, 169 sagt WERNER: „Was endlich die Bemerkung von JÖRGENSEN anbetrifft, dafs μ für die meisten Metallammoniaksalze von $v=125$ l bis $v=2000$ l um 20–30 % steige, so ist dieselbe in dieser Form einfach unrichtig.“ Im Gegenteil ist meine Bemerkung vollständig richtig. Die Zunahme ist für die 26 von WERNER und MIOLATI in dieser Richtung untersuchten Salze im Mittel 26.0 %. Noch unverständlicher ist es nun aber, wenn W. fortsetzt: „den besten Beweis dafür liefert die Leitfähigkeit des Karbonatotriamminbromids, in welchem Salz

sich ja auch nicht am Schreibtisch, sondern nur durch Versuche entscheiden. In dieser Beziehung war ich in der Lage, gelegentlich zwei schöne Beobachtungen von ihm in allem wesentlichen bestätigen zu können.¹ Eine dritte war mir dagegen sehr unerwartet, nämlich daß das Triamminnitrit von ERDMANN² verschieden sei von dem

auch nur ein negatives Radikal als Ion wirkt, und in dem die Steigerung bei 25° nur 13.2 % beträgt.“ Unter allen 26 Salzen finden sich nämlich nur 4, wo die Steigerung unter 19 % ist, und daß die Steigerung nicht mit der Zahl der Ionen zunimmt, wird am besten daraus gesehen, daß sie für Flavonitrat 21.6, für Croceochlorid nur 4.1 % ist, obwohl die Zahl der Ionen dieselbe ist, sowie daraus, daß die Steigerung für sämtliche Salze mit 3 negativen Ionen im Mittel 28, für sämtliche mit 2 solchen 28.8 % beträgt.

Nur noch eine Bemerkung möchte ich hervorziehen, die allerdings nicht von WERNER selbst herrührt, aber doch unter seinen Auspizien geschrieben ist. In einer mir zufällig vor Augen gekommenen Dissertation von A. KLEIN: *Über Dichlorotetramminkobaltderivate* (Zürich 1895) heißt es Seite 22: „Man könnte fast behaupten, daß keine andere Verbindungsklasse der organischen und anorganischen Chemie“ — weniger genügt nicht — „in der Litteratur durch so viele ungenaue Angaben vertreten ist wie gerade die Praseosalze. Dieselben wurden hauptsächlich durch zwei unrichtige Beobachtungen bedingt.“ VORTMANN giebt nämlich an, daß Aquotetramminkobaltchlorochlorid, JÖRGENSEN, daß Tetramminroseosulfat durch Auflösen in konz. Schwefelsäure und tropfenweisen Zusatz von konz. Salzsäure Praseochlorid abscheidet, während KLEIN gefunden hat, daß beide Niederschläge aus saurem Dichloropraseosulfat bestehen. Nun haben in der That weder VORTMANN noch ich darauf Gewicht gelegt, daß der Niederschlag Praseochlorid ist, sondern nur darauf, daß sich überhaupt ein Praseosalz bildet. Was mich betrifft, wird A. KLEIN doch hoffentlich, seinem schweren Vorwurf gegenüber, es als einen mildernden Umstand betrachten, daß meine Mitteilung von 1892 datiert; sie wird daher schwerlich so viele ungenaue Angaben, daß man in der ganzen Chemie kaum ähnliches findet, veranlaßt haben können, weil meines Wissens seit 1892 gar keine Arbeit über Praseosalze erschien. Außerdem haben VORTMANN wie ich bei unserer Angabe, der betreffende Niederschlag sei Praseochlorid, einfach F. ROSE (*Untersuchung über ammoniak. Kobaltverbindungen* [Heidelberg 1871], S. 45) gefolgt, wo es heißt: „konzentrierte [Schwefelsäure] veranlaßt [mit Praseochlorid] in der Kälte die Bildung einer tief violetten Lösung, aus welcher Salzsäureflüssigkeit die unveränderte Substanz ausfällt.“ Nicht gegen uns, sondern gegen F. ROSE hätte daher A. KLEIN seinen Vorwurf richten sollen. Wer nämlich Gelegenheit hatte, die musterhafte Genauigkeit von ROSE's Arbeit zu bewundern, wird nicht die geringste Veranlassung finden, die Richtigkeit einer so bestimmten Angabe von ihm in Zweifel zu ziehen. Auch jetzt kann ich nur schwer glauben, daß ROSE sich geirrt haben, und daß sich unter den Bedingungen, unter welchen er arbeitete, nicht doch Praseochlorid bilden sollte.

¹ Diese Zeitschr. 11, 430, 448.

² Journ. pr. Chem. (1866) 97, 412.

von GIBBS und mir, daß die zwei Isomere verschiedene Dinitrotri-
amminchloride lieferten, obwohl die Unterschiede in beiden Fällen
nur in verschiedener Krystallgestalt zum Vorschein kämen, während
beide Reihen Verbindungen gleich leicht in Flavosalz und Dichro-
chlorid übergehen sollten. Der erste Übergang (in Flavosalz) ist
nach WERNER¹ „mit den Formeln von JÖRGENSEN unvereinbar“. Der
letzte (in Dichrochlorid), welcher auch mit WERNER's Formeln un-
vereinbar ist, hat dagegen nach ihm² „nichts Auffallendes“.... „Es
muß eine Umlagerung stattgefunden haben.“ Für mich aber haben
Isomeren, aus welchen weitgehende Schlussfolgerungen gezogen wer-
den, und die sich nur durch leichte, keineswegs durch Messungen
nachgewiesene krystallographische Unterschiede anzeigen, viel Auf-
fallendes, um so mehr, als ERDMANN's Beschreibung seines Triammin-
nitrits — hell bräunlichgelbe Krystallblättchen, die in kaltem Wasser
schwer, in siedendem ziemlich leicht löslich sind, und aus letzterer
Lösung sich beim Erkalten als glänzende, tiefgelbe flache Nadeln
oder Blättchen absetzen — weit besser mit dem von GIBBS und mir
dargestellten, als mit WERNER's — große, schön ausgebildete, gelb-
braune Nadeln — stimmt. Nicht weniger auffallend war mir die Art
und Weise, auf welche WERNER sein Salz darstellte. Wie ERDMANN
erhielt er aus einer mit Überschuß von Kaliumnitrit und Ammoniak-
flüssigkeit versetzten Kobaltchloridlösung durch Oxydation mit Luft
ein Salzgemenge, das nach ihm außer ERDMANN's Triamminnitrit
nur noch Croceo- und Xanthosalz enthalten konnte. Weder die
Verhältnisse noch die Verdünnung, in welcher er die Ausgangs-
materialien angewandt, oder die Art und Weise, wie er die Oxydation
leitete, finden sich angegeben, obwohl, wie ich schon früher³ be-
tonte und wie es unten näher nachgewiesen wird, Variationen in
diesen Richtungen die Versuchsergebnisse sehr beeinflussen. Aus dem
Salzgemenge erhielt er früher ERDMANN's Triamminnitrit durch
fraktionierte Krystallisation. Jetzt⁴ fällt er „aus der heißen
Lösung des Salzgemisches zunächst vorhandenes Xantho-
salz mit Ammonoxalat und dann das Croceosalz mit Ammon-
sulfat. Aus der Mutterlauge erhielt er beim Erkalten noch
1 g des Triamminnitrits in den für dasselbe charakte-

¹ Diese Zeitschr. 8, 181.

² Diese Zeitschr. 8, 183.

³ Diese Zeitschr. 3, 159.

⁴ Diese Zeitschr. 8, 179.

ristischen sehr schön ausgebildeten Nadeln.“ Hierzu muß ich doch bemerken, daß weder Croceo- noch Xanthosalze, außer in ganz konzentrierter Lösung, durch die genannten Reagentien in der Hitze gefällt werden.¹ Wie WERNER hiernach nach seinem Verfahren ein reines Salz erhalten konnte, muß dahingestellt bleiben. Aber noch unverständlicher ist es, daß er die einzigen zwei Salze von der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$, welche sich nach meinen Versuchen bei ERDMANN's Prozeß bilden, nämlich das gewöhnliche Triamminnitrit und das isomere Croceo-Diamminnitrit, gar nicht erwähnt. Unter diesen Umständen habe ich es nötig gefunden, ERDMANN's Prozeß etwas eingehender zu studieren.

I. Über die Darstellung von ERDMANN's Triamminnitrit

habe ich schon früher eine große Reihe Versuche angestellt, hatte aber damals zur Aufklärung der Verhältnisse nicht die nötigen Erfahrungen und habe daher jetzt die Frage ganz von neuem aufgenommen. Wie bei meinen früheren Versuchen über die Oxydation eines ammoniakalischen Gemenges von Ammoniumnitrit und Kobaltchlorid² habe ich immer 10 g Kobaltkarbonat, in der eben nötigen Menge Salzsäure auf 50 ccm gelöst,³ ferner wandte ich gewöhnlich Natriumnitrit⁴ und 20 %ige Ammoniakflüssigkeit in wechselnden Mengen an. Das Natriumnitrit wurde in dem Ammoniakwasser gelöst, dazu die Kobaltlösung gegeben und das Gemenge auf verschiedene Weise, in offener Schale im Zug, in Flaschen oder Bechergläsern, mit oder ohne Durchsaugung von Luft, wie unten in der Tabelle angegeben, oxydiert. Danach wurde auf verschiedene Weise stehen gelassen, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden, und nun die dunkelbraune, gewöhnlich etwas dickliche Mutterlauge abfiltriert, und das Ungelöste ein- oder zweimal mit kaltem Wasser gewaschen. Die Mutterlauge, mit diesem ersten Waschwasser gemischt (M_1), wurde

¹ Schon die bei 50° von den Niederschlägen filtrierten Flüssigkeiten schieden beim Erkalten, auf je 20 ccm, bzw. etwa 8 cg Croceosulfat und etwa 13 cg Xanthooxalat ab.

² Diese Zeitschr. 7, 302 ff.

³ In Versuch V wurden 18 g krystallisiertes Kobaltchlorid angewandt.

⁴ Dasselbe liefert nach meinen Versuchen dieselben Resultate wie Kaliumnitrit, welches ERDMANN anwendete, hat aber den Vorteil, daß man sicher ist, nicht, außer den übrigen schwerlöslichen Salzen, auch Kaliumkobaltidnitrit zu erhalten.

Versuch No.	NaNO ₂ g	20% NH ₃ ccm	Wasser ccm	Oxydationsweise	Zeit in Tagen
I	27	125		In offener Schale im Zug	2—3
II	27	100		In offener Flasche von etwa 200 ccm	16
III	27	100		In offenem Becherglase von 14 cm Höhe u. 6 cm Diam.	11
IV	27	125		Durchsaugung von Luft in 1 Stunde. Dann in offener Flasche von 200 ccm hingestellt	12
V	27	125		Durchsaugung von Luft in 4 Stunden. Dann in offen. Schale im Zug hingestellt	5
VI	16.2	100		In offener Schale im Zug	7
VII	27	200		Durchsaugung von Luft in 2 Stunden. Dann in offen. Schale im Zug gestellt	3
VIII	27	50	100	Desgleichen	8
IX	33.3 g KNO ₃	50	100	Desgleichen	8

Die meisten Versuche sind wiederholt worden und die angeführten Zahlen sind Mittel der gefundenen.

= ca. 18 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

ridtlösung

Zeit
Tagen

2—3

16

11

12

5

7

3

8

8

en.

	W_1 ergab	W_2 ergab	M_2 ergab	R_1 ergab	R_2 ergab	Erhalten % Co als $\text{CoA}_3(\text{NO}_2)_3$
	7.0 g Croceosulfat	0.2 g Xanthonitrat	0.5 g Xanthonitrat	Grünes Kobalt- oxydoxydul- hydrat	0.6 g Croceo- diamminnitrit	3
	1.5 g Croceosulfat	1.1 g Xanthonitrat	3.9 g Xanthonitrat	Spur von Croceo- diamminnitrit	0.3 g Triammin- nitrit	1.6
	3.8 g Croceo- sulfat	2.6 g Xanthonitrat		Dunkelgrüner Rückstand, in heißem essig- sauren Wasser mit schwarzbr. Farbe löslich	0.4 g Croceodiam- minnitrit	2
	2.5 g Croceo- sulfat	2.3 g Xantho- nitrat	1.9 g Xantho- nitrat	Spur von Tri- amminnitrit (?) in gelben sil- berglänzenden rhomboidalen Tafeln	Spur von Croceo- diamminnitrit	Spur
	Spur von Cro- ceo- u. Xan- thosalz	Spur v. Xan- thonitrat		1.5 g Triammin- nitrit 0.7 g Croceo- diamminnitrit	0.1 g Triammin- nitrit	13
	0.7 g Croceo- sulfat	0.9 g Xantho- nitrat		1.2 g Triammin- nitrit 1.1 g Croceo- diamminnitrit	Spur von Tri- amminnitrit	13
	Nicht bestimmt			3.3 g Triammin- nitrit 1.5 g Croceo- diamminnitrit	Nicht bestimmt	26
	Nicht bestimmt			1.4 g Triammin- nitrit 2.0 g Croceo- diamminnitrit		19
	Nicht bestimmt			1.0 g Triammin- nitrit 1.5 g Croceo- diamminnitrit		14

gewöhnlich im Zug eingetrocknet, wieder mit 50—70 ccm kaltem Wasser ausgezogen, wobei wieder eine sehr dunkelbraune Flüssigkeit (M_2) und ein zweiter Rückstand erhalten wurden. M_2 wurden in den meisten Fällen nicht weiter bearbeitet. Bisweilen wurde diese Flüssigkeit mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure versetzt, wobei sich, unter massenhafter Entwicklung roter Dämpfe, mitunter Xanthonitrat in recht erheblicher Menge abschied. Die zwei oben erwähnten Rückstände wurden für sich auf folgende Weise behandelt: Zuerst wurden sie mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeiten (W_1 und W_2) chlorfrei waren. W_1 enthielt gewöhnlich Croceo-, W_2 Xanthochlorid. Ersteres wurde mit Ammoniumsulfat, letzteres mit verdünnter Salpetersäure gefällt und das erhaltene Croceosulfat und Xanthonitrat gewogen. Die nun chlorfreien Rückstände (R_1 und R_2) wurden in einer Schale wiederholt mit heißem essigsauren Wasser ausgezogen und die Auszüge für sich gesammelt. Die ersten Auszüge enthielten, wenn überhaupt schwerlösliche Verbindungen $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ vorhanden, das Triamminnitrit, welches doch bei wiederholter fraktionierter Auflösung in heißem essigsauren Wasser, oder, falls es sich in größeren Krystallen ausgeschieden hatte, zuerst durch Schlemmen, dann durch fraktionierte Lösung vom schwerlöslichen Croceodiamminnitrit und anderen Verunreinigungen getrennt wurde. Die letzten Auszüge aus beiden Rückständen enthielten das letztgenannte Salz. Sowohl das Triamminnitrit wie das Croceodiamminnitrit wurde aus heißem essigsauren Wasser umkrystallisiert und gewogen. Je mehr Essigsäure vorhanden, um so mehr bleibt von den beiden Salzen in den Mutterlaugen. Bei wenig Essigsäure scheidet sich das Triamminnitrit in glänzenden, braungelben, flachen Nadeln oder Blättchen, bei etwas mehr in goldglänzenden Tafeln aus. Bei wenig Essigsäure scheidet sich das Croceodiamminnitrit in kleinen gelben, bei mehr in größeren, braungelben, schönen Nadeln ab, die bisweilen mehr als Centimeterlänge erreichten.

(Tabelle siehe Seite 176 und 177.)

In den Versuchen I, III, VIII und IX schied sich ein erheblicher Teil des Kobalts als grünes Oxyduloxhydroxyhydrat ab, in allen blieb wohl der größte Teil des Kobalts in den braunen Mutterlaugen als leichtlösliche, unbekannte Verbindungen. Von Salzen $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ habe ich nur das gewöhnliche Triamminnitrit und Croceo-Diamminnitrit erhalten. Die beste Ausbeute an diesen

Verbindungen gab Versuch VII, wo doch nur etwa $\frac{1}{4}$ des Kobalts in dieser Gestalt gewonnen wurde. Versuch I ergab eine so reichliche Ausbeute an Croceosulfat, daß diese Weise wohl sogar mit Vorteil zur Darstellung von Croceosalzen benutzt werden kann. Außer den in der Tabelle aufgeführten Verbindungen habe ich hier und da rötliche oder gelbe Salze erhalten, doch nur in so kleinen Mengen, daß eine nähere Untersuchung ganz hoffnungslos erschien.

Sowohl die relative Menge der Ausgangsmaterialien wie die Verdünnung und besonders die Weise, auf welche die Oxydation ausgeführt wurde, hatten erheblichen Einfluß auf die Art und Menge der erhaltenen Verbindungen. Es ist daher nicht unmöglich, daß man beim Einhalten bestimmter Verhältnisse und einer bestimmten Oxydationsweise zu einem isomeren Triamminnitrit gelangen kann. Nach obigen, doch ziemlich variierten Versuchen kommt es mir allerdings nicht sehr wahrscheinlich vor. Ich muß jedenfalls annehmen, daß ERDMANN'S Triamminnitrit identisch mit dem von GIBBS und mir erhaltenen ist. Sowohl die Beschreibung ERDMANN'S wie die Löslichkeitsverhältnisse, welche er angiebt, stimmen damit sehr gut. Zudem erhielt ich aus dem nach ERDMANN'S Weise dargestellten Triamminnitrit auf gewöhnliche Weise das in quadratischen Tafeln krystallisierende Dinitritotriamminchlorid in derselben Menge und Gestalt wie aus dem nach mir dargestellten Triamminnitrit.¹

Betreffend WERNER'S Triamminnitrit könnte man sich denken, daß es mit dem von ERDMANN, GIBBS und mir dargestellten identisch wäre. Die chemischen Verhältnisse entsprechen einer solchen Annahme, und die abweichenden krystallographischen könnten vielleicht durch eine etwas abgeänderte Arbeitsweise erklärt werden. Oder aber, daß WERNER'S Triamminnitrit mit Croceo-Diamminnitrit identisch wäre, dessen Gestalt einigermaßen mit seiner Beschreibung stimmt. Ich habe beide Vermutungen eingehend geprüft.

¹ Ich habe mich außerdem durch Darstellungen in etwas größerem Maßstabe vergewissert, daß die Triamminnitrite, welche nach *Dieser Zeitschr.* 7, 305 [III], 307 und 308, sowie das aus Dichrochlorid und das aus Dinitrotri-
amminchlorid durch Zusetzung mit Natriumnitrit, erhalten wurden, sämtlich identisch sind und sämtlich das gewöhnliche Dinitrochlorid in gewöhnlicher Gestalt liefern.

2. Über verschiedene Gestalten des Triamminnitrits und des Dinitrotriamminchlorids.

Das Triamminnitrit krystallisiert nach Umständen in¹ Nadeln oder in rhombischen Tafeln von 66°.

5 g Triamminnitrit wurden in 150 ccm Wasser + 5 ccm Essigsäure von 50% beim Erwärmen bis gegen Kochen gelöst und schieden sich aus dem Filtrat in goldglänzenden rhomboidalen Blättchen, die nach Waschen mit Wasser und Weingeist und Lufttrocknen 4.4 g wogen.

1 g desselben Salzes wurde auf dem Filtrum in 65 ccm reinem Wasser von 85° gelöst.¹ Das Filtrat gab bei freiwilligem Erkalten ausschließlich gelbbraune Nadeln, bisweilen von 1 cm Länge und darüber, jedoch kaum so dünn wie die nach folgender Weise erhaltenen.

1 g Dinitrotriamminchlorid wurden in 20 ccm warmem Wasser ohne Zusatz von Essigsäure gelöst und das heisse Filtrat mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser versetzt. Bei freiwilligem Erkalten schied sich Triamminnitrit als 1—2 cm lange, dünne, gelbbraune Nadeln ab. Ein wenig amorpher Niederschlag, der sich gleichzeitig bildete, liefs sich nach dem Erkalten leicht durch Waschen mit schwach essigsaurem Wasser entfernen. So wurden 0.8 g Triamminnitrit erhalten, dessen Gestalt von der gewöhnlichen so verschieden ist, dafs man versucht werden könnte, hier zwei verschiedene Verbindungen anzunehmen. Aber das Salz ist wasserfrei (gef. 23.97% Co; Rechn. 23.79) und schied sich beim Umkrystallisieren aus heifsem essigsaurem Wasser in gewöhnlicher Gestalt ab.

Auch aus ziemlich stark essigsaurer Lösung kann das Triamminnitrit unter Umständen genau in derselben nadeligen Gestalt erhalten werden (vergl. unten S. 182).


Das Dinitrotriamminchlorid krystallisiert nach Umständen in quadratischen Tafeln, in Oktaëdern, in bisweilen mehrere Centimeter langen Prismen und in noch anderen Formen.

Wie man es in der erstgenannten Gestalt erhält, habe ich früher beschrieben.²

¹ Bei höherer Temperatur findet geringe Zersetzung unter Abscheidung schwarzen Kobaltoxyds statt.

² Diese Zeitschr. 7, 311.

Die Lösung in heissem essigsauren Wasser wurde vollständig erkalten lassen und dann mit 2 Vol. konz. Salzsäure unter Abkühlen versetzt. Hierbei krystallisiert das Salz ausschliesslich in Oktaëdern, über welche sich bei 24stündigem Stehen ziemlich grosse, schwarze Prismen von Dichrochlorid abgelagerten.

Versetzt man in letztem Versuche nicht mit 2, sondern wie gewöhnlich mit $\frac{1}{2}$ Vol. konz. Salzsäure unter Abkühlen, so treten häufig vierstrahlige Sterne von ziemlich verwickeltem Bau auf, nicht selten auch sehr dünne quadratische Tafeln mit etwas abgerundeten Ecken, deren Diagonalen undeutlich farnkrautähnlich erweitert sind. 

Löst man das Dinitrochlorid in warmem Wasser ohne Essigsäure und lässt die Lösung freiwillig verdunsten, so erhält man das Salz in Prismen, ja nicht selten in mehrere Centimeter langen, dünnen, dunkelroten Nadeln.

Alle diese Formen liefern, auf gewöhnliche Weise mit Salzsäure abgeschieden, wieder die quadratischen Tafeln.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich einige neue Beobachtungen über Dinitrotriamminkobaltchlorid mitteilen.

Zunächst war Herr Dr. EMIL PETERSEN so freundlich, als Beilage zu einer früheren Bemerkung¹ von mir, die molekulare Leitfähigkeit des Salzes zu bestimmen. Er teilt mir darüber folgendes mit:

„Die Leitfähigkeit würde unmittelbar nach der vollständigen Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt. Die Versuchstemperatur war 25°. In der Tabelle haben v und μ die gewöhnlichen Bedeutungen. Jede Bestimmung giebt die Mittelzahl von drei verschiedenen Messungen.

v	μ
125	113.1
250	121.3
500	127.5
1000	138.7
2000	159.1

Die Leitfähigkeit ist somit wenig gröfser als die für solche Metallammoniaksalze, welche binäre Elektrolyte sind, gefundene² und steigt verhältnismässig erheblich mit der Verdünnung. Die Ursache

¹ Diese Zeitschr. 11, 449.

² Zeitschr. phys. Chem. 14, 507.

beider Verhältnisse ist sicherlich, daß das Salz in wässriger Lösung nicht vollständig haltbar ist, selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Bei Stehen wird die Flüssigkeit auch allmählich dunkel braungelb. In der kurzen Zeit einer einzelnen Bestimmung ist allerdings keine Veränderung merkbar, aber bei längerem Stehen der Lösung nimmt die Leitfähigkeit langsam zu. Nach 6 Stunden fand ich für $\kappa = 125$, $\mu = 197.9$. Das Salz verhält sich somit auf dieselbe Weise wie das von WERNER und MIOLATI¹ untersuchte COSSA'sche Salz. Anfangs erleidet es normale Dissoziation in 2 Ionen, allmählich wird es aber zersetzt oder dissoziiert sich weiter.“

Durch diese Mitteilung wurde ich veranlaßt, einige Versuche über die Dissoziation des Salzes in wässriger Lösung vorzunehmen.

Ein Hydrat bildet sich bei der Auflösung nicht. Die bei freiwilligem Verdunsten der erhitzt gewesenen Lösung abgeschiedenen langen dunkelbraunen Nadeln sind wasserfrei. Sie ergeben auf die bei der Analyse des Salzes² beschriebene Weise 65.34 % CoSO_4 (Rechn. 65.22). Enthielten sie 1 Mol. Wasser, dürften nur 60.67 % gefunden werden. Aber auch die nicht verdunstete Lösung hält kein Hydrat. Löst man 0.75 g der quadratischen Tafeln in 10 ccm heißem, schwach essigsaurem Wasser und schüttelt das abgekühlte Filtrat mit 1 g troubliertem Salmiak, so scheidet sich bald ein hochrotes Salz ab (erhalten wurden 0.45 g), das unter dem Mikroskop in kurzen und langen quadratischen Prismen, durch die Pyramide derselben Ordnung zugespitzt, erscheint, und welcher 65.05 % CoSO_4 lieferte.

5 g des gewöhnlichen Salzes wurden in 85 ccm heißem Wasser + 3 ccm Essigsäure von 50 % gelöst und die klare Lösung 15 Min. in siedendem Wasserbade erhitzt, wo sie ohne Gasentwicklung merkbar heller wurde. Dann wurde das Becherglas herausgenommen und zu freiwilligem Erkalten hingestellt. Es schieden sich dann bei mehrstündigem Stehen eine Menge mehrere Centimeter langer, gelbbrauner Nadeln ab, welche einmal mit Wasser, dann mit Weingeist (der eine ausgenommene Probe der Mutterlauge nicht trübt) gewaschen wurden. Die Mutterlauge wurde wieder 15 Minuten im Wasserbade erhitzt und setzte dann beim Erkalten nur noch sehr wenig Nadeln ab.³ Im ganzen wurden so 2.45 g der langen Nadeln

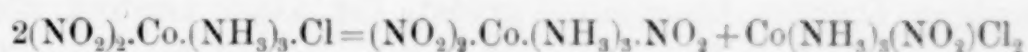
¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 54.

² *Diese Zeitschr.* 7, 311 u.

³ Ununterbrochenes halbstündiges Erhitzen verträgt die Lösung nicht. Sie fängt dann an schwarzes Kobaltoxyd unter Gasentwicklung abzuscheiden.

erhalten. Dieselben bestanden aus dem gewöhnlichen Triamminnitrit, denn sie lieferten mit halbkonzentrierter Salzsäure gewöhnliches Dinitrochlorid, mit konz. Salzsäure Dichrochlorid, und sie schieden sich, aus heißem essigsauren Wasser umkrystallisiert, in glänzenden, braungelben, flachen Nadeln oder rhombischen Tafeln von 66° annähernd vollständig ab.

Die Zersetzung nach der Gleichung:



fordert 2.61 g Triamminnitrit. Das andere Zersetzungsprodukt habe ich bisher nicht isoliert. Dagegen habe ich versucht durch Versetzen der Lösung mit Natriumnitrit möglicherweise ein isomeres Triamminnitrit zu erhalten. Sogleich tritt keine Fällung ein. Erst bei längerem Umrühren und Stehenlassen scheidet sich allmählich und sehr langsam, zuletzt doch in recht erheblicher Menge, ein gelbes Pulver aus, das in Wasser und Weingeist fast ganz unlöslich ist und auch bei starker Vergrößerung kaum krystallinisch und dann anscheinend in sehr kleinen Würfeln erscheint. Dasselbe bestand aber aus Ammoniumkobaltdinitrit (gef. 66.9% NO_2 , 14.71 Co; Rechn. 67.7 u. 14.50), so daß vollständige Zersetzung eingetreten ist.

3. Über die Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Croceokobalt-Diamminkobaltnitrit.

Werden 10 g gepulvertes Croceo-Diamminnitrit mit 125 ccm halbkonz. Salzsäure unter zeitweiligem Umrühren hingestellt, findet man nach 48 Stunden das Salz in ein dunkelbraunrotes Krystallpulver verwandelt. Dasselbe zeigt sich unter dem Mikroskop aus sehr kleinen vierstrahligen Sternen, mitunter auch quadratischen Tafeln bestehend, unter welchen sich doch hellere Nadeln von Chloronitrotetramminchlorid¹ vorfinden. Die obenstehende, schwach gefärbte Flüssigkeit wird durch ein gehärtetes Filtrum gegossen, der Niederschlag mittels halbkonzentrierter Salzsäure auf das Filtrum gebracht und, unter Saugen, zuerst hiermit, dann mit kaltem Wasser gewaschen. Wenn durch einmaliges Waschen mit Wasser die Salzsäure größtenteils verdrängt worden, zeigt sich das nächste Waschwasser (etwa 25 ccm) stark braungelb und giebt auf Zusatz von 2 Vol. konz. Salzsäure, Abkühlen und Umrühren einen so reichlichen Niederschlag von Chloronitrotetramminchlorid, daß

¹ Diese Zeitschr. 5, 193 ff.; 7, 290 ff.

das ganze fast erstarrt. Das folgende Waschwasser aber liefert mit Salzsäure fast nur die kleinen viereckigen Krystalle. Der Niederschlag wird noch einmal mit Wasser, dann mit Weingeist von 95% gewaschen und sogleich neben Vitriolöl getrocknet. Ausbeute 8.0 g tiefkarmoisinroter, schwerer Krystallsand. Zur Reinigung wird das Salz, das noch einige gröbere Krystallfragmente von Croceo-Diamminnitrit enthalten kann, in 50 Teile Wasser von 70° nebst einigen Tropfen Essigsäure gelöst, die klare Lösung abgekühlt und mit dem gleichen Vol. konz. Salzsäure versetzt. Bei sofortigem Abkühlen und Umrühren setzt sich das Salz fast vollständig ab, muß aber doch (aus unten ersichtlichem Grunde) wie oben zuerst mit kaltem Wasser, dann mit 95%igem, zuletzt mit absolutem Weingeist gewaschen und sofort neben Vitriolöl getrocknet werden. 2 g rohes Salz ergaben 1.57 bis 1.70 g reines. Die Analysen ergaben folgendes:

0.4260 g ergaben nach dem Kochen mit Natron etc. 0.2881 g CoSO_4 und verbrauchten 29.7 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.1506 g O.

0.4443 g ergaben nach dem Kochen mit Natron etc. 0.3010 g CoSO_4 und 0.4051 g AgCl .

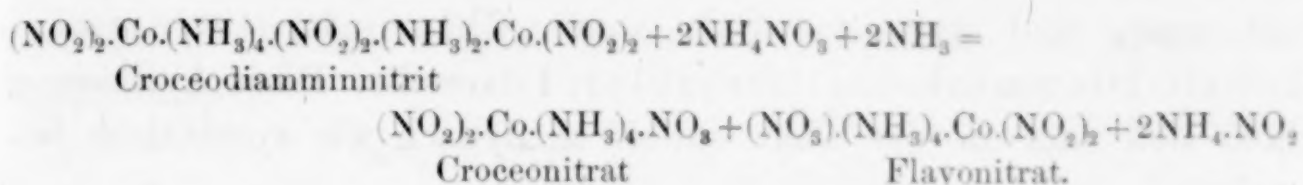
Neben Vitriolöl:		Rechnung:	Gefunden:	
2Co	118	25.40	25.73	25.78
6NH ₃	102	21.96	—	—
3NO ₂	138	29.71	30.1	
3Cl	106.5	22.93	—	22.70
<hr/>				
$\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3$	464.5	100.00		

Diese Zusammensetzung des Salzes in Verbindung mit der großen Ausbeute (85.4% des berechneten) deutet an, daß es ein Croceo-Diamminnitrit ist, wo die Hälfte der Nitrogruppen durch Chlor ersetzt sind. Diese Auffassung wird nun dadurch bewiesen, daß das Salz beim Erhitzen mit Natriumnitrit und essigsaurem Wasser quantitativ wieder in Croceo-Diamminnitrit übergeht.

1 g des Salzes ergab so 1.03 g Croceo-Diamminnitrit (Rechn. 1.07), das aus heißem essigsauren Wasser umkrystallisiert, die gewöhnlichen gelben Nadeln darstellt, durch alle gewöhnlichen Reaktionen gekennzeichnet: die lauwarme Lösung gab mit Kaliumbiodid und mit Natriumgoldchlorid die gewöhnlichen Croceoreaktionen, und bei Erwärmen des gelben Salzes mit einer 20%igen Silbernitratlösung und einigen Tropfen Essigsäure schieden sich beim Abkühlen glänzende achtseitige Tafeln von Silberdiamminnitrit ab.¹ Auch bei Behandeln

¹ Diese Zeitschr. 7, 289.

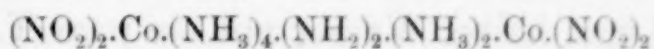
mit kalter verdünnter Salpetersäure verhält es sich genau wie synthetisch dargestelltes Croceo-Diamminnitrit.¹ Endlich erhalten sich beide auch in der Beziehung gleich, daß sie bei Erwärmen mit Ammoniumnitrat Wasser und etwas Ammoniak sowohl Croceo- wie Flavonitrat liefern:



1 g synthetisches Croceo-Diamminnitrit wurde mit 25 ccm Wasser, 2 g Ammoniumnitrat und etwas Ammoniakwasser erhitzt, bis alles gelöst war. Die heißfiltrierte Flüssigkeit schied beim Erkalten Croceonitrat in schönen Nadeln aus. Das Filtrat von diesen wurde mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert und gab nun mit 1 Vol. Weingeist von 95% beim Umrühren und Stehenlassen einen kleinen Niederschlag, der aus (sekundär gebildetem) Xanthonitrat und wenig Croceonitrat bestand. Das Filtrat hiervon gab, mit reichlichem Weingeist versetzt, beim Abkühlen und Umrühren schöne Nadeln von Flavonitrat. Von Croceonitrat wurden etwa 0.4, von Flavonitrat etwa 0.3 g erhalten.

Die aus dem neuen Nitrochlorid erhaltenen gelben Nadeln verhielten sich genau auf dieselbe Weise.

Kann es hiernach keinem Zweifel unterliegen, daß das neue Nitrochlorid sich aus Croceo-Diamminnitrit durch Substitution der Hälfte der Nitrogruppen durch Chlor herleitet, so fragt sich, welche von den 6NO_2 in

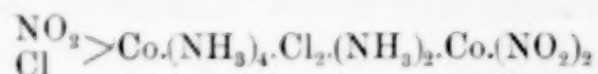


substituiert worden sind. Erinnt man sich nun, daß durch Einwirkung von Salzsäure auf Croceosalze² das eine und nur das eine NO_2 durch Chlor ersetzt wird, und daß durch Einwirkung von

¹ Diese Zeitschr. 5, 181. Hier hat sich ein Fehler eingeschlichen. Die a. a. O. erwähnten „Oktaëder“ sind nicht eine besondere Form des Croceodinitrats, sondern Aquoxanthonitrat (Diese Zeitschr. 7, 297), ein Salz einer damals unbekannten Reihe, das aber mit KJ_2 , NaAuCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2CrO_4 makroskopisch dieselben Reaktionen wie Croceonitrat liefert. Daher ist auch die Angabe (Diese Zeitschr. 5, 194), daß das schwerlösliche Salz, d. h. Croceodiamminnitrit (vergl. Diese Zeitschr. 7, 289), mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit hingestellt, 50% Croceonitrat giebt, dahin zu berichtigen, daß es 50% eines Gemenges von Aquoxanthonitrat mit etwas Croceonitrat liefert.

² Diese Zeitschr. 7, 290.

Oxalsäure auf Ammonium-Diamminnitrit, $\text{NH}_4 \cdot (\text{NO}_2)_2 \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NO}_2)_2$ das Nitrooxalat $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NO}_2)_2$ entsteht,¹ so sollte man zunächst vermuten, daß dem neuen Nitrochlorid die Konstitution:



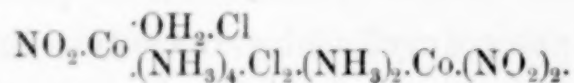
zukomme, und daß das Salz somit Chloronitrotetrammin-kobalt-Diamminkobaltnitrochlorid darstelle. Diese Auffassung läßt sich nun in der That sowohl analytisch wie synthetisch beweisen.

Daß die neue Verbindung das Chloronitrotetramminradikal enthält, geht aus folgenden Verhältnissen sicher hervor:

1. Wird das Salz mit halbkonzentrierter Salzsäure erwärmt, so löst es sich unter Gasentwicklung, und die Lösung scheidet beim Abkühlen die roten Nadeln von Chloronitrotetramminchlorid in reichlicher Menge ab.

2. Auf dieselbe Weise liefert verdünnte Salpetersäure einen reichlichen braungelben Niederschlag von Aquoxanthonitrat in mikroskopischen Oktaëdern,² und verdünnte Schwefelsäure Aquoxanthosulfat in rhomboidalen Tafeln von 62°.³

3. In kaltem Wasser scheint das neue Nitrochlorid ganz unlöslich zu sein: die obenstehende Flüssigkeit ist fast ganz farblos. Allmählich löst es sich aber mit braungelber Farbe, obwohl langsam und nicht leicht, sicherlich als Aquoxanthochlorid-Diamminnitrochlorid:



Werden 100 ccm kaltes Wasser mit ein paar Tropfen Essigsäure wiederholt durch 1 g des Nitrochlorids filtriert, so wird schliesslich alles gelöst, und diese Lösung liefert:

Mit 1 Vol. konz. Salzsäure beim Abkühlen und Umrühren eine fast vollständige, karmosinrote Fällung des ursprünglichen Salzes in sehr kleinen vierstrahligen Sternen.

1 Vol. destillierte Bromwasserstoffsäure liefert auf dieselbe Weise einen ganz ähnlichen Niederschlag.

Verdünnte Salpetersäure giebt beim Umrühren bald einen gelbbraunen Niederschlag von kleinen Prismen, die sich beim Stehen in Regulär-oktaëdern von Aquoxanthonitrat verwandeln.

¹ Diese Zeitschr. 11, 440.

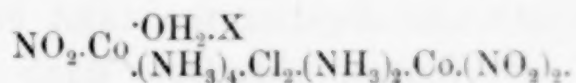
² Diese Zeitschr. 7, 297.

³ l. c.

Verdünnte Schwefelsäure liefert beim Stehen gelbbraune, wohl-
ausgebildete rhombische Tafeln von 62°.

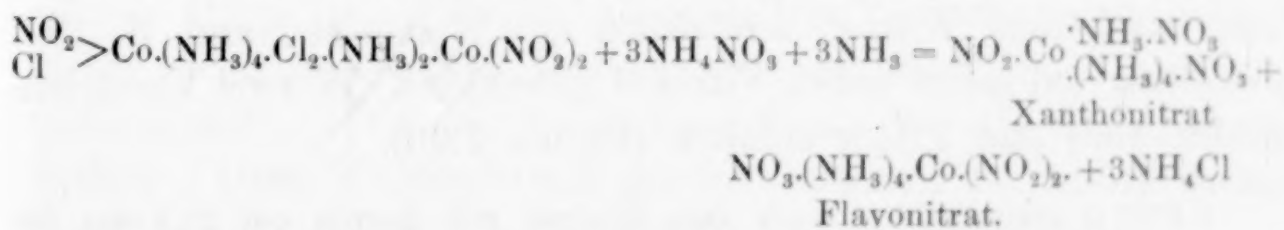
Ammoniumoxalat giebt beim Umrühren bald einen gelbbraunen pul-
verigen Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus Aggregaten sehr
kleiner quadratischer Tafeln bestehend zeigt.

Die letzten drei Reaktionen sind die der Aquoxanthosalze in
verdünnter Lösung, möglich unter vorübergehender Bildung von
Verbindungen:



Dafs es in dem Diamminnitritradikal nicht die mit
Kobalt verbundenen 2NO_2 , sondern die zwei anderen,
welche mit Chlor substituiert worden, sind, wird schon dadurch
angezeigt, dafs Silbernitrat aus der kalt wässerigen Lösung des Salzes
alles Chlor als Chlorsilber abscheidet, geht aber aus folgenden
Versuchen sicher hervor.

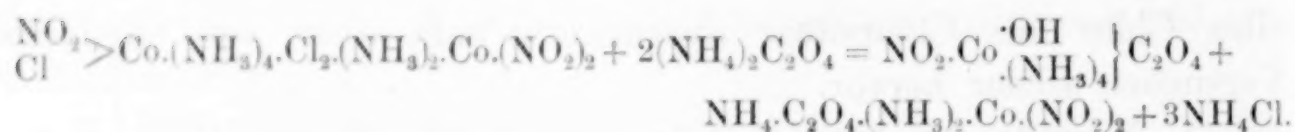
1. Erhitzt man 1 g des Nitrochlorids mit 15 ccm Wasser, 2 g
Ammoniumnitrat und ein wenig Ammoniak während einiger Minuten,
so wird eine rotgelbe Lösung erhalten, welche beim Erkalten
Xanthonitrat abscheidet,¹ während das Filtrat Flavonitrat enthält.
Das Xanthonitrat wurde zuerst mit einem Gemenge von 2 Vol.
Weingeist und 1 Vol. Wasser, dann mit Weingeist gewaschen, wog
lufttrocken fast 0.5 g und zeigte die gewöhnlichen Reaktionen mit
 K_2PtCl_4 , $(\text{NH})_2\text{C}_2\text{O}_4$ und H_2SiF_6 , welche alle fast vollständig und in
den gewöhnlichen Formen fällten. Das Flavonitrat wurde neben
ein wenig Croceonitrat auf Zusatz von 2 bis 3 Vol. Weingeist bei
Abkühlen und Umrühren gefällt und mit Weingeist gewaschen. Der
Niederschlag wog lufttrocken fast 0.3 g, er wurde auf dem Filtrum
in 8 ccm Wasser gelöst, wo das Croceonitrat zurückblieb. Die
Lösung erstarrte fast zu schwarzen Nadeln mit Kaliumbijdodid und
gab mit K_2PtCl_4 , Na_2PtCl_6 , H_2SiF_6 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ die bekannten
Reaktionen der Flavosalze. Der Prozess ist folglich:



2. Wird 1 g des Nitrochlorids mit 25 ccm Wasser und 1 g
Ammoniumoxalat einige Zeit unter stetigem Umrühren bis gegen

¹ Vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 294 unten.

Kochen erhitzt, so verändert es sich wesentlich in das schwerlösliche Aquoxanthooxalat und eine braungelbe Lösung. Nach vollständigem Abkühlen wird filtriert. Das Filtrat gab mit 2 g festem Salmiak einen rotbraunen Niederschlag von Ammonium-Dinitrodiamminkobaltoxalat, der auf gewöhnliche Weise gereinigt¹ fast 0.3 g wog und die gewöhnlichen Reaktionen (mit Co^{II} -, Mg -, Ag -, Fe^{III} - und Na -Salzen) mit ausgezeichneter Schärfe lieferte. Daß der erste Niederschlag wesentlich aus Aquoxanthooxalat bestand, zeigte sich dadurch, daß es, mit Wasser chlorfrei, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet, beim Stehen mit halbkonzentrierter Salzsäure sich in Chloronitrotetramminchlorid verwandelte, während das Filtrat reichlich Oxalsäure hielt. Der Prozeß ist daher wesentlich:



Erhitzt man das Nitrochlorid mit konz. Salzsäure einige Zeit im Wasserbad, so erhält man unter einer tiefblauen Flüssigkeit einen reichlichen Niederschlag von der Farbe wie Schweinfurtergrün und welcher wohl ein Gemenge von Praseo- und Diaquopraseochlorid ist. Erwärmt man nur bis zur reichlichen Gasentwicklung, wird ein graugelbes, noch nicht näher untersuchtes Pulver gebildet.

Dem analytischen Verhalten des Salzes entspricht nun vollständig die Synthese desselben.

Löst man 1 g Chloronitrotetramminchlorid beim Erwärmen mit 15 ccm Wasser und einigen Tropfen Essigsäure, und 1.3 g Ammonium-Diamminnitrit in 15 ccm warmem Wasser, kühlt beide Lösungen ab, versetzt die letztere mit 15 ccm konz. Salzsäure, gießt sie dann in die erstere und kühlt sofort unter Umrühren ab, so scheidet sich das neue Nitrochlorid sogleich in gewöhnlicher Gestalt ab. Nach 24stündigem Stehen wird filtriert, zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit kaltem Wasser, schließlich mit Weingeist (vergl. S. 184) gewaschen und sofort neben Vitriolöl getrocknet. In zwei Versuchen wurden 1.65 und 1.54 g erhalten (Rechn. 1.90).

0.4127 g verbrauchten nach dem Kochen mit Natron etc. 28.5 ccm der S. 184 erwähnten Chamäleonlösung.

0.4291 g ergaben 0.3920 g AgCl und 0.2900 g CoSO_4 .

¹ Diese Zeitschr. 11, 441.

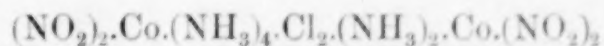
		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	25.40 %	25.73 %
3NO ₂	138	29.71 %	30.1 %
3Cl	106.5	22.93 %	22.61 %

Man muß hiernach annehmen, daß die verdünnte Salzsäure auf das Ammoniumdiamminnitrat ganz wie Oxalsäure einwirkt, so daß ein Chlorodiamminnitrit, $\text{NH}_4\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{NO}_2)_2$ entsteht, welches sich dann mit dem Aquoxanthochlorid unter Doppelzersetzung und Wasserabspaltung umsetzt. Ob sich das genannte Ammoniumsalz isolieren läßt, soll später untersucht werden. Jedenfalls geht aber aus der Bildung des Chloronitrotetrammin-Diamminnitrochlorids von neuem hervor, daß die vier Nitrogruppen in den Diamminnitriten zwei und zwei verschieden gebunden sind, und daß das Radikal $(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2$ den Charakter eines wenig elektropositiven Metalls hat.

Freilich traue ich mir nicht zu, mit Sicherheit die Zahl von Isomeren angeben zu können, welche WERNER's Theorie für eine Verbindung wie die vorliegende verlangt: so weit ich sehe, beträgt sie aber nicht weniger wie sechzig.¹

Wendet man in obigem Versuch statt der Aquoxanthochloridlösung eine solche von Croceochlorid in 30 ccm essigsaurem Wasser und (statt 15) 20 ccm konz. Salzsäure an, so findet man nach Abkühlen und 24stündigem Stehenlassen den ursprünglich etwas gemischten Niederschlag (wahrscheinlich hält er Aquoxantho-Diamminnitrit) ganz in Chloronitrotetrammin-Diamminnitrochlorid umgebildet. Ausbeute 1.45 g.

Da die Flavosalze beide Nitrogruppen gleichartig gebunden enthalten, schien es mir möglich, aus Flavo-Diamminkobaltnitrit ein entsprechendes Salz:



zu erhalten, welches somit mit Dinitrotriamminchlorid isomer sein würde. Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben indessen bisher nicht das genannte Resultat gegeben, sind jedoch noch nicht abgeschlossen. Für die vorliegende Frage ist die Sache weniger wichtig. Denn Flavokobalt-Diamminkobaltnitrit ist bisher niemals unter den Produkten von ERDMANN's Prozeß aufgefunden.

Aus Obigem folgt, daß WERNER's Triamminnitrit kaum mit

¹ Von Nitrodiamminoxalate berechnete ich nach WERNER's Theorie 15: es sollten, wie man mir mitteilt, nur 12 sein.

Croceo-Diamminnitrit identisch sein kann. Die krystallographischen Verhältnisse dieses Nitrits und des daraus abgeleiteten Chlorids passen wohl einigermaßen, auch das Verhalten gegen Natriumnitrit und wenig Essigsäure. Aber die einzige analytische Bestimmung, welche WERNER für sein Dinitrochlorid anführt, stimmt mit einer solchen Annahme schlecht (gef. 29.56% N; Rechn. 27.13). Außerdem wird beim Erhitzen mit Ammoniumnitrat und Ammoniak sowohl Croceo- wie Flavonitrat erhalten, nicht das letztere allein, und bei kurzem Erhitzen mit konz. Salzsäure bildet sich kein Dichrochlorid.

Aus den hier mitgeteilten Versuchen scheinen mir mehrere wichtige Folgerungen gezogen werden zu müssen:

1. Dafs die von WERNER angegebenen Unterschiede nicht hinreichen, die Existenz eines zweiten Triamminnitrits zu beweisen, so dafs alle die Schlussfolgerungen, welche er aus dieser vermuteten Isomerie zieht, nebst zugehörigen Oktaëderformeln, vorläufig auf äufserst schwachem Boden ruhen.

2. Dafs die erste untersuchte Verbindung $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3$, wo nicht alle drei $\text{X}=\text{NO}_2$ sind, mit WERNER's Satz:² In den Verbindungen $\text{M}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3$ zeigt überhaupt kein negatives Komplex mehr das Verhalten eines Ions“ in direktem Widerspruch steht.

3. Dafs, während WERNER keinen Unterschied zwischen dem an Kobalt gebundenen Chloratom in Chloronitrotetramminchlorid und dem Chloratom im Dinitrotriamminchlorid erkennt,² zeigen diese Chloratome im Gegenteil den grofsen Unterschied, dafs das erste als Nicht-Ion in der Verbindung vorhanden ist und erst nach Bildung von Aquoxanthochlorid als Ion auftritt, während das letzte schon ursprünglich als Ion zugegen ist.

¹ Diese Zeitschr. 3, 274; 8, 175.

² Daselbst 8, 176.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechn. Lehranstalt, 5. August 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1896.

Über einige Verbindungen des Phosphors mit dem Selen.

Von

W. MUTHMANN und A. CLEVER.

(Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Vor einiger Zeit haben wir eine Anzahl von Verbindungen des Selens mit dem Arsen beschrieben,¹ und gezeigt, daß das Selen sehr wohl imstande ist, ähnlich wie der Schwefel in der Arsensäure und der arsenigen Säure den Sauerstoff zu ersetzen. An diese Arbeit schließt sich eine Untersuchung über die Selenophosphorsäuren an, die wir leider nicht zu Ende führen konnten, da der eine von uns an Selenwasserstoffvergiftung erkrankte. Doch haben wir einige Selenophosphate und Selenophosphite in analysenreinem Zustand dargestellt und untersucht, und möchten im Anschluß an die oben zitierte Arbeit die Resultate kurz mitteilen.

Wie bei den Arsenverbindungen, so ist auch beim Phosphor das Gebiet der Schwefelverbindungen und ihr Verhalten gegen Alkalien, Alkalisulfide und -karbonate oft Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen; namentlich sind hier zu nennen WURTZ², KUBIERSCHKY³, GLATZEL⁴ und CARIUS⁵. WURTZ erhielt die erste Sulfosäure des Phosphors und zwar die Monosulfophosphorsäure, bezw. deren Natriumsalz, aus PSCl_3 und Natronlauge. Weitere Sulfophosphate wurden von KUBIERSCHKY dargestellt, doch gelang es ihm nicht, eine Tetrasulfophosphorsäure zu gewinnen. Von GLATZEL wird eine Reihe normaler Tetrasulfophosphate beschrieben, doch sind die

¹ Diese Zeitschr. (1895) **10**, 117.

² Ann. Chim. Phys. [3] **20**, 472.

³ Journ. pr. Chem. **139**, 94.

⁴ Diese Zeitschr. **4**, 186. Chem. Ztg. 1893, [2] 349.

⁵ Ann. Chem. Pharm. **112**, 190; **119**, 289, 303.

Alkalisalze dieser vierfach geschwefelten Phosphorsäure noch nicht in reinem krystallisierten Zustande gewonnen worden. Die meisten dieser Verbindungen, namentlich die der Schwermetalle, wurden durch Zusammenschmelzen ihrer Sulfide mit Phosphorsulfid erhalten. Die Ester der Tetrasulfophosphorsäure sind von CARIUS entdeckt und beschrieben worden.

Die Darstellung komplizierter Thiophosphite gelang LEMOINE¹, und in jüngster Zeit hat FRIEDEL² einige Thiohypophosphite untersucht und beschrieben.

Über die den Sulfiden des Phosphors entsprechenden Selenverbindungen, wie über einige Selenophosphate liegen ebenfalls Arbeiten vor, und zwar von HAHN³, BOGEN⁴ und RATHKE⁵. Die Phosphorselenverbindungen erhielten HAHN und BOGEN; dargestellt und beschrieben sind ein Halbselenphosphor P_4Se , einfach Selenphosphor P_2Se , dreifach und fünffach Selenophosphor P_2Se_3 , P_2Se_5 .

HAHN hat auch über das Verhalten der von ihm gewonnenen Selenide gegen Alkalien und Karbonate einige Angaben gemacht, doch ist es ihm nicht gelungen, aus diesen Lösungen definierte Körper zu erhalten. Dennoch versuchte er die Alkaliselenophosphate zu gewinnen, indem er die Selenide der Alkalimetalle mit denen des Phosphors im Wasserstoffstrome zusammenschmolz. Die so dargestellten Verbindungen sind neben denen der Schwermetalle, welche auf gleiche Weise erhalten wurden,⁶ beschrieben. Analytische Belege sind für die Salze der Alkalien nicht beigebracht. HAHN gewann ferner Verbindungen, indem er alkoholische Lösungen seiner Alkalisalze mit Schwermetallsalzen zusammenbrachte, als amorphe Niederschläge.

Sonst sind auf nassem Wege keine wohlcharakterisierten Verbindungen erhalten worden. Gleiche Misserfolge begleiteten die mit Alkalien und den übrigen Selenphosphorverbindungen angestellten Versuche. Auch hier sind analytische Belege nicht gegeben und die Zusammensetzung der in Frage kommenden Verbindungen wird aus dem Schmelzprozeß in der Weise geschlossen, daß, wenn mehr als ein Äquivalent Selenalkali auf ein Äquivalent Selenphosphor ge-

¹ *Compt. rend.* **93**, 489; **98**, 45.

² *Compt. rend.* **119**, 260. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 623 R.

³ *Journ. pr. Chem.* **93**, 430. *Chem. Centralbl.* **1865**, 376.

⁴ *Ann. Chem. Pharm.* **124**, 57.

⁵ *Ann. Chem. Pharm.* **152**, 210 Anmerkung.

⁶ l. c.

nommen wurde, dieses in die Verbindung nicht einging, sondern durch alkoholisches Kali ausgezogen werden konnte. Derartig gewonnene Verbindungen entsprechen z. B. den Typen: $2(R''Se)P_2Se_3$ oder $2(R''Se)P_2Se_5$.

Bei der Darstellung von Selenäthyl und Diselenoäthyl brachte RATHKE Phosphorpentaselenid, äthylschwefelsaures Kalium und Kalilauge unter Erhitzen zusammen. Die Reaktion soll nach seinen Angaben so verlaufen, daß dabei leicht Selenkalium und Kaliumphosphat entsteht, welch ersteres sich an der Bildung von Selenäthyl beteiligt. RATHKE giebt hierbei an, daß sich ein Teil des Selens der Reaktion entziehe, und er glaubt, dies sei der Bildung eines phosphorsauren Salzes zuzuschreiben, das statt Sauerstoff ganz oder teilweise Selen enthalte. Die so entstehende Säure soll nur in Salzen beständig sein und ihr Kaliumsalz an der Luft sich halten, zum Unterschied von Selenkalium, mit dem es sonst in seinen Reaktionen übereinstimme.

Demselben Forscher gelang es, eine Diäthyldiselenophosphorsäure und das diselenophosphorsaure Äthyl zu gewinnen bei der Einwirkung von Phosphorpentaselenid auf Alkohol.

Unsere Versuche, Selenophosphate zu gewinnen, sind im wesentlichen denen analog, wie sie früher bei den Arsenverbindungen ausführlich beschrieben wurden, und mögen nun nach einer kurzen Angabe der angewandten analytischen Methoden die Resultate der experimentellen Untersuchung folgen.

Die allgemeinen Eigenschaften der hier zu beschreibenden Körper lehnen sich enge an die der Arsenverbindungen an; auch sie sind sehr leicht zersetzlich und ungemein empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit; ihr Krystallisationsvermögen ist indes größer und besitzen die meisten Verbindungen einen diamantartigen Glanz.

Als Oxydationsmittel verwendeten wir bei den Analysen wieder ausschließlich rauchende Salpetersäure. Da die Einwirkung der letzteren außerordentlich heftig ist und sehr häufig unter Feuererscheinung einen explosionsartigen Charakter annimmt, haben wir sämtliche Oxydationen im Einschmelzrohr vorgenommen. Die Reaktion beginnt mit einer Abscheidung von rotem Selen, das dann der Oxydation unterliegt; letztere ist bei 100° schnell vollendet. In der nunmehr zur Trockne gebrachten und mit Salzsäure aufgenommenen Reaktionsmasse wurde das Selen mittels schwefliger Säure gefällt. Das Filtrat wurde abermals vollkommen abgedampft, mit Wasser

aufgenommen und in dieser Lösung die Phosphorsäure als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt.

In einer weiteren Portion wurde nach Entfernung des Selens die Phosphorsäure mittels Eisenchlorid nach bekannter Methode abgeschieden und im Filtrat das Alkali als Sulfat bestimmt.

Den Schwefel endlich bestimmten wir in einem dritten besonderen Anteil nach der Oxydation durch Fällung mit Baryumchlorid.

Die Wasserbestimmungen wurden alle direkt und zwar in derselben Weise ausgeführt, wie dies bei den Arsenverbindungen angegeben ist. Die Substanzen wurden mit Bleichromat gemischt und die Bestimmungen in einem trockenen Luftstrom zu Ende gebracht. Der in den Verbindungen nicht durch Metalle ersetzte Wasserstoff wurde so ebenfalls als Wasser erhalten.

Wir haben auch hier unsere Versuche damit begonnen, die Einwirkung von Phosphorpentaselenid auf Alkalien zu studieren.

Das als Ausgangsmaterial dienende Pentaselenid stellten wir nach den Angaben von BOGEN¹ durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen roten Phosphors und Selens im Kohlensäurestrom her. Die Reaktion geht in einem kleinen Glaskölbchen ganz ruhig und ohne nennenswerten Verlust vor sich. Nach dem Erkalten wurde das Kölbchen zerschlagen und schnell mit den noch anhängenden Glasteilchen, welche sich ungemein fest der Masse anheften, fein gepulvert und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. In diesem Zustande gelangte das Material zur Verwendung. Sind die Materialien nicht scharf getrocknet, so entweicht bei der Darstellung eine große Menge Selenwasserstoff, ja, diese ist noch wahrzunehmen, wenn die beiden Komponenten mehrere Stunden bei 120°C . getrocknet waren. Auch die gepulverte Masse riecht stets nach dem widrigen Gase.

Das bei späteren Versuchen zur Verwendung gelangte Phosphortriselenid wurde in gleicher Weise hergestellt und zeigte ein ganz analoges Verhalten. Beide Verbindungen sind entgegen den Angaben von HAHN und BOGEN an der Luft nicht vollkommen beständig; sie ziehen ziemlich schnell Feuchtigkeit an unter Bildung von Selenwasserstoff und den entsprechenden Phosphorsäuren.

Überhaupt macht sich beim Operieren mit den Phosphorseleniden die giftige Wirkung des Selenwasserstoffs viel unangenehmer bemerkbar, wie bei den Arsenverbindungen, da bei vielen Darstel-

¹ l. c.

lungsversuchen eine stürmische Entwicklung des giftigen Gases, zuweilen gemischt mit Schwefelwasserstoff, stattfindet.

Die zu beschreibenden Verbindungen aus Alkalien etc. mit den Phosphorseleniden entstehen im allgemeinen leichter und krystallisieren auch besser, als die Arsenselenosalze. An reiner trockener Luft sind diese Körper auch ziemlich beständig.

Im Gegensatz zu Arsen konnten beim Phosphor auch Ammoniumverbindungen erhalten werden, sowohl mit Ammoniak, Ammoniumkarbonat, wie mit Sulfid, desgleichen Doppelverbindungen mit Magnesium, wie ähnliche Körper auch von den Sulfophosphaten bekannt sind.

Die Karbonate der Alkalien reagieren wie Ammoniumkarbonat gleichfalls mit den Phosphorseleniden, während dieselben nicht imstande waren, die Selenide des Arsens zu zerlegen. Die Reaktion scheint analog derjenigen mit Alkalien zu sein.

Wenn man P_2Se_5 ohne Kühlung in konzentrierte Kalilauge einträgt, so entstehen unter bedeutender Wärmeentwicklung neben großen Mengen von Selenkalium, Phosphate der Alkalimetalle, während viel Selenwasserstoff entweicht. Arbeitet man bei Eiskühlung, besser noch in einer Mischung von letzterem mit Kochsalz, so entsteht, wie weiter unten angegeben, ein Körper, der sich nicht von der Phosphorsäure ableitet, wie man vermuten sollte, sondern von der phosphorigen Säure; derselbe enthält nur drei Selen- und zwei Kaliumatome. Von Interesse ist es, daß bei diesem Körper resp. dieser Säure die Salzbildung in ganz analoger Weise erfolgt, wie bei der phosphorigen Säure als einer zweibasischen. Diese wie jene haben nur zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome.

War die vorstehende Ableitung des Körpers von der phosphorigen Säure richtig, so mußte derselbe auch aus dem Triselenid, das dem Phosphorigsäureanhydrid entspricht, und Alkali erhalten werden können; nebenher wurde dann nicht so viel Selenkalium gebildet, dessen Entfernung schwierig, aber zur Vermeidung von Zersetzungen notwendig ist.

Es gelang uns in der That aus dem Triselenid die gleiche Verbindung zu gewinnen, wie die weiter unten gegebenen vergleichenden Analysen zeigen, und haben wir uns deshalb zunächst mit dem Verhalten des Triselenids beschäftigt.

Die Anwendung möglichst konzentrierter Laugen ist zu empfehlen, da die entstehenden Verbindungen in der Kälte in diesen Flüssigkeiten fast unlöslich sind und so meist sofort analysenrein

und schön krystallisiert erhalten werden können. Weingeist läßt sich hier zur Fällung nicht anwenden, da bei den Reaktionen andere in demselben unlösliche Körper entstehen. Die durch Krystallisation erhaltenen Verbindungen lassen sich aus sehr starken Alkalilaugen ziemlich leicht umkrystallisieren.

Man hat zur Darstellung der fraglichen Substanzen nur das Selenid unter Kühlung in das Alkali einzutragen, nach Beendigung der Reaktion vorsichtig zu erwärmen bis alles gelöst ist, dann in starke Alkalilauge oder auch auf festes Alkali zu filtrieren und stark abzukühlen. Die so gewonnenen Krystalle lassen sich auf Thonscherben leicht trocknen.

Einige von den Selenophosphorsäureverbindungen darf man nicht über $70-80^{\circ}\text{C}$. erwärmen, da in diesem Falle unter reichlicher Selenwasserstoffentwicklung und Phosphatbildung völlige Zersetzung eintritt. Interessant ist es, daß KUBIERSCHKY¹ bei seinen Sulfophosphaten die gleiche Erscheinung festgestellt hat; unter Schwefelwasserstoffentwicklung tritt Bildung von Phosphat ein. Die Temperaturen schwanken zwischen 40 und 90°C . Wir gehen nun zur Beschreibung der quantitativ untersuchten Verbindungen über.

Kaliumtriselenophosphit, $\text{K}_2\text{HPSe}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Wir haben diese Verbindung, wie bereits angegeben, zuerst aus Phosphorpentaselenid erhalten; nachdem die Analyse ergeben, daß ein Phosphit vorliege, benutzten wir als Ausgangsmaterial Triselenphosphor und verfahren folgendermaßen: In recht kalt gehaltene Kalilauge (aus 5.0 g KOH und $10-15\text{ ccm H}_2\text{O}$) trugen wir allmählich 3.0 g gepulvertes Triselenid ein, erwärmten nach vollendeter Reaktion vorsichtig, bis alles in Lösung ging, was bei ungefähr $75-78^{\circ}\text{C}$. erfolgte, filtrierten und brachten das Filtrat in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz zum Krystallisieren. Wenn man höher erhitzt als auf 80° , so tritt die bereits oben angedeutete Zersetzung ein, es entweicht stürmisch Selenwasserstoff und die ganze Masse zersetzt sich.

Schon nach kurzer Zeit scheiden sich kleine, fast farblose Kryställchen ab, man gießt nach völligem Auskrystallisieren den größten Teil der Flüssigkeit ab und bringt den Körper mit dem Rest der

Lösung auf Thon; man trocknet auf diesem oder besser auf etwas Filtrierpapier. Die Ausbeute beträgt zwischen 0.8 und 1.0 g. Die Krystalle sind schwach grünlich, fast farblos und besitzen einen starken Diamantglanz. Sie besitzen die Form von Oktaëdern, gehören jedoch dem regulären Systeme nicht an, da sie Doppelbrechung besitzen. An feuchter Luft erleiden die Krystalle unter Selenabscheidung und Selenwasserstoffentbindung allmählich Zersetzung. Im Röhrchen liefern sie beim Erhitzen reichlich Wasserdämpfe und Selenwasserstoff, während erst Selen, dann selenige Säure sublimiert und ein Phosphat hinterbleibt.

Es folgen die bei den Analysen erhaltenen Werte und zwar war Präparat I aus P_2Se_5 , Präparat II aus P_2Se_3 erhalten:

I.	0.1899 g	Substanz	ergaben	0.1124 g	Se	= 59.18 % Se
				0.0555 g	$Mg_2P_2O_7$	= 8.16 % P
	0.2243 g	"	"	0.0303 g	H_2O	= 13.51 % H_2O
	0.2149 g	"	"	0.1273 g	Se	= 59.23 % Se
				0.0924 g	K_2SO_4	= 19.25 % K
II.	0.3415 g	"	"	0.2017 g	Se	= 59.05 % Se
				0.1525 g	K_2SO_4	= 20.00 % K
	0.4525 g	"	"	0.0618 g	H_2O	= 13.65 % H_2O
	0.4210 g	"	"	0.2479 g	Se	= 58.88 % Se
				0.1191 g	$Mg_2P_2O_7$	= 7.90 % P

Beide Analysen führen zu der Formel $K_2HPSe_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$, denn:

	Berechnet:		Gefunden:	
K	19.89 %		19.25 %	20.00 %
H	0.25 %		—	—
P	7.90 %		8.16 %	7.90 %
Se	60.45 %	59.18 %	59.23 %	59.05 %
H_2O	11.49 %		13.51 %	13.65 %
	99.98 %		100.15 %	100.60 %

Die in obiger Formel angenommenen 0.25 % Wasserstoff ergeben bei der Verbrennung 2.25 % Wasser, diese vom Gesamtwasser, das bei der Analyse erhalten wurde, subtrahiert, geben die Prozente Krystallwasser.

Gefunden wurden in Summa:

	13.65 %	13.51 %
ab	2.25 %	2.25 %
bleiben	11.46 %	11.26 %

d. h. eine dem obigen berechneten Prozentgehalte Krystallwasser gleiche Menge.

Die Lösung des Körpers in Wasser reagiert neutral, ist klar und nur leicht gelb gefärbt; in kaltem Wasser löst er sich ziemlich schwer, leicht in heißem, aus starker Kalilauge läßt er sich umkrystallisieren. Verdünnte Säuren entwickeln Selenwasserstoff unter langsamer Selenabscheidung. Blei- und Silbersalze geben bräunliche, amorphe Niederschläge, die sich allmählich, schneller beim Kochen dunkler färben. Die überstehende Flüssigkeit enthält alsdann Phosphorsäure. Baryumsalze erzeugen einen gelblichen, bald rot werdenden amorphen Niederschlag.

Kaliumsulfoselenophosphit, $2K_2S, P_2Se_3 + 5H_2O$.

Nimmt man an Stelle der Kalilauge eine Kaliumsulfidlösung, die in gleicher Weise darzustellen ist, wie dies bei der entsprechenden Arsenverbindung beschrieben ist, und trägt Phosphortriselenid ein, so erhält man bei sonst genau gleichem Verfahren ebenfalls fast farblose, kleine, diamantglänzende Krystalle von oktaëdrischem Habitus, die ebenfalls stark doppelbrechend sind. Die Zersetzungstemperatur liegt ziemlich in gleicher Höhe wie beim vorigen Salze, es entweichen dann Schwefel- und Selenwasserstoff.

Die Daten der Analyse sind folgende:

0.1028 g	Substanz	lieferten	0.0393 g Se	= 38.23 % Se
			0.0584 g K_2SO_4	= 25.51 % K
0.2308 g	„	„	0.0337 g H_2O	= 14.60 % H_2O
0.1615 g	„	„	0.0619 g Se	= 38.32 % Se
			0.0593 g $Mg_2P_2O_7$	= 10.28 % P
0.1203 g	„	„	0.0946 g $BaSO_4$	= 10.80 % S

woraus sich die Formel $K_4P_2Se_3S_2 + 5H_2O$ berechnet, denn:

	Berechnet:	Gefunden:
K	25.61 %	25.51 %
P	10.18 %	10.28 %
Se	38.91 %	38.32 % 38.23 %
S	10.50 %	10.80 %
H_2O	14.78 %	14.60 %
	<hr/> 99.98 %	<hr/> 99.51 %

Diese Verbindung ist in ihrem Verhalten und ihren Reaktionen dem eben beschriebenen Phosphite ähnlich. Die Wasserlösung ist klar, fast ungefärbt und giebt mit Säuren Selen- und Schwefel-

wasserstoff, während ein rotbrauner Körper mit etwas Schwefel niederfällt. Schwermetallsalze geben dunkle amorphe Niederschläge.

Als letztes quantitativ untersuchtes Salz möchten wir noch ein

Natriumoxyselenophosphat, $\text{Na}_3\text{PSe}_3\text{O} + 10\text{H}_2\text{O}$

anführen, das wir aus Natronlauge und Triselenophosphor in ganz analoger Weise, wie die beiden Kaliumsalze erhalten haben. Es ist leichter in Wasser löslich und krystallisiert daher etwas schwieriger aus; aus starken Laugen erhält man es leicht in schwachgrün gefärbten langgestreckten Prismen, die keinen Diamantglanz, wohl aber Doppelbrechung und gerade Auslöschung zeigen. Die klare Wasserlösung zersetzt sich bald, giebt mit Säuren Selenwasserstoff und einen braunen Niederschlag, der viel Selen enthält. Im Röhrchen erhitzt liefert der Körper ein Sublimat von Selen und ein Phosphat.

Die bei der Analyse erhaltenen Werte sind:

0.2005 g Substanz lieferten	0.0883 g Se	= 44.04 % Se
	0.0423 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	= 5.89 % P
0.3138 g „ „	0.1078 g H_2O	= 34.35 % H_2O
0.3590 g „ „	0.1581 g Se	= 44.04 % Se
	0.1375 g Na_2SO_4	= 12.41 % Na

woraus sich die Formel $\text{Na}_3\text{PSe}_3\text{O} + 10\text{H}_2\text{O}$ berechnet, denn:

	Berechnet:	Gefunden:
Na	12.94 %	12.41 %
P	5.81 %	5.89 %
Se	44.46 %	44.04 % 44.04 %
H_2O	33.77 %	34.35 %
O	3.00 %	3.31 % (Diff.)
	<hr/> 99.98 %	<hr/> 100.00 %

Sämtliche beschriebene Verbindungen geben mit Ammoniak und Magnesiamischung leicht Doppelsalze, die gut krystallisieren.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1896.

Über das Stickstoffpentasulfid.

Von

W. MUTHMANN und A. CLEVER.

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Gelegentlich unserer Versuche über den Schwefelstickstoff, die wir in einer vorläufigen Mitteilung¹ vor einigen Monaten beschrieben haben, beobachteten wir häufig das Auftreten einer charakteristisch, äußerst intensiv riechenden Substanz, deren nähere Erforschung uns sehr wichtig erschien, weil sie sich ziemlich leicht aus dem Schwefelstickstoff (N_4S_4) bildet. Wir bemerkten das Auftreten dieses Körpers zuerst, als wir die Produkte, welche aus Schwefelstickstofftetrabromid und Untersalpetersäure entstehen, mit Wasser kochten; es findet lebhafte Gasentwicklung statt, und glaubten wir daher damals, daß der von uns gesuchte Körper ein Gas sei.² Dies hat sich bei näherer Untersuchung indessen als nicht richtig herausgestellt; es gelang uns bald, nach der beschriebenen Methode eine tiefrote Flüssigkeit zu isolieren, doch immer nur in so geringer Menge, daß einwurfsfreie Analysen nicht gemacht werden konnten. Erst nach langen Versuchen fanden wir Methoden, unseren Körper in größerer Menge zu gewinnen und zu reinigen, und es ergab sich, daß wir Stickstoffpentasulfid, N_2S_5 , unter den Händen hatten. Da diese merkwürdige Verbindung bis jetzt völlig unbekannt war, so möchten wir Darstellung und Eigenschaften im folgenden näher beschreiben.

Darstellung des Stickstoffpentasulfids.

Die beste Methode, unseren Körper in größerer Menge zu gewinnen, gründet sich auf eine merkwürdige Reaktion, welche bei

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 341.

² l. c.

einer Temperatur von etwa 100° zwischen Schwefelstickstoff und Schwefelkohlenstoff verläuft. Schließt man 2 g N_4S_4 und 30 g Schwefelkohlenstoff in ein Rohr ein und erhitzt zwei Stunden lang im Wasserbade, so findet völlige Zersetzung des Schwefelstickstoffs statt. Die zuerst gelbrote Lösung hat eine tiefblutrote Färbung angenommen, und zu gleicher Zeit hat sich ein amorpher, gelbbraun gefärbter Körper ausgeschieden. Ein Gas entwickelt sich bei der Reaktion nicht, denn bei den vielen Versuchen, die wir ausgeführt haben, wurde niemals beim Öffnen der Röhren ein Druck bemerkt. Eine Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab zunächst, daß der Schwefelstickstoff völlig verschwunden war. Die Schwefelkohlenstofflösung wurde von dem amorphen Körper abfiltriert und das Filtrat eingedunstet; es bildeten sich dabei rhombische Schwefelkrystalle und ein rotes dickflüssiges Öl, welches letzteres die gesuchte Verbindung darstellt. Schwefelstickstoffkrystalle haben wir nie beobachten können.

Das Öl muß nun von Schwefel befreit werden; dasselbe ist meist von Schwefelkrystallen durchsetzt und scheint von diesem auch kleine Mengen auflösen zu können. Zunächst wurde natürlich versucht, durch Destillation zu reinigen, doch leider ohne Erfolg. Unter Atmosphärendruck zersetzt sich beim Erhitzen die Substanz vollständig; bald langsam unter Stickstoffentbindung, bald plötzlich mit leichter Verpuffung. Unter 10 mm Druck bei circa 50° geht zwar ein Teil unverändert über, doch ist die Ausbeute so nur eine äußerst geringe. Mindestens 90% zersetzen sich und zwar unter Gasentwicklung (Stickstoff); im Rückstand lassen sich leicht Schwefel und Schwefelstickstoff nachweisen.

Um ein analysenreines Produkt zu erhalten, verfahren wir daher in folgender Weise: 30 g N_4S_4 wurden mit 500 ccm reinstem, zuerst über Ätzkali und dann über Kalomel destilliertem Schwefelkohlenstoff in einen Autoklaven eingeschlossen und im Dampfbade zwei Stunden lang auf 5 Atmosphären Druck gehalten. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit filtriert, der Schwefelkohlenstoff zum größten Teil abdestilliert und der Rest durch Eindunsten im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird sodann mit ganz wasser- und alkohol-freiem Äther digeriert, der das rote Öl vollkommen auflöst, wenn man ungefähr 500 ccm anwendet. Der größte Teil des Schwefels bleibt dann, besonders wenn man schnell arbeitet, ungelöst zurück. Um den vom Äther gelösten Schwefel abzuscheiden, bringt man den Kolben in eine Kältemischung von -25° und läßt unter häufigem

Umschütteln etwa eine Stunde darin stehen. Dann filtriert man ab und läßt den Äther in trockener Luft verdunsten; wir verwendeten dazu eine große Glasglocke, unter der sich eine Schale mit Chlorcalcium befand. Den Äther abzudestillieren, ist nicht ratsam, da bei dieser Operation ein Teil der Substanz wieder zerfällt. Nach dem Verdunsten des Äthers bleiben 8—10 g eines tiefdunkelrot durchsichtigen Öles zurück, das zunächst mit einer dünnen, gelblich opalisierenden Haut überzogen ist; man filtriert durch Papier unter Anwendung der Saugpumpe und erhält so den Körper in reinem Zustande. Eventuell muß man nochmals mit Äther von -25° aufnehmen und die Operation wie oben wiederholen; das von uns analysierte Produkt war zweimal gereinigt worden. Enthält der Körper keinen Schwefel mehr, so scheidet er sich beim Eindunsten der ätherischen Lösung in der Winterkälte in metallisch glänzenden, undurchsichtigen Krystallen ab, die dünne, nach einer Axe stark verlängerte, meist am Ende zerfaserte Täfelchen darstellen; dieselben sehen Jodkrystallen sehr ähnlich. Die Abscheidung in dieser Form betrachten wir als ein Kriterium für die Reinheit der Substanz.

Die Ausführung der Stickstoffbestimmung geschah nach DUMAS: In ein beiderseits zu Kapillaren ausgezogenes Glasrohr wurden 0.1 bis 0.2 g mit einem Aspirator eingesogen, dann die eine Kapillare zugeschmolzen und nach der gewöhnlichen Methode verfahren. Beim Erhitzen muß man sehr vorsichtig sein und darf direkt unter der Substanz die Flammen des Ofens überhaupt nicht anzünden, sonst finden Explosionen unter Zertrümmerung des Verbrennungsrohres statt. Die offene Kapillare war in körniges Kupferoxyd eingebettet.

Um den Schwefel zu bestimmen, wurde mit rauchender Salpetersäure im Rohr bei 230° oxydiert.

Die Analysen ergaben folgendes:

0.1356 g gaben 17.8 ccm N bei 13° und 717 mm.

0.1678 g gaben 1.0410 g BaSO_4 .

0.1146 g gaben 0.7138 g BaSO_4 .

Berechnet für N_2S_5 :

N 14.88 %

S 85.12 %

Gefunden:

14.85 %

85.12 und 85.49 %

Es muß bemerkt werden, daß man die Substanz nach der Darstellung sofort analysieren muß, da dieselbe leicht zersetzlich ist. Namentlich im Sommer bei feuchter Luft tritt sehr bald Gasentwicklung auf und es bilden sich Schwefel und Schwefelstickstoff

N_4S_4 . Der letztere ist schwierig zu entfernen und man findet leicht zuviel Stickstoff, weshalb wir zuerst eine Zeitlang glaubten, unsere Substanz habe die Formel NS_2 , eine Ansicht, welche durch obige mit absolut reinem Material ausgeführte Analyse berichtigt wurde.

Um die Formel N_2S_5 zu bestätigen, haben wir eine Molekulargewichtsbestimmung unseres Körpers ausgeführt und zwar in Benzol. Dieselbe ergab Folgendes:

Angewendet: Benzol	. 17.0 g.
„ Substanz	0.1056 g.
Gefrierpunktserniedrigung	0.165°.
Molekulargewicht . . .	186.
Berechnet für N_2S_5 . . .	188.

Diese Bestimmung bestätigt das Resultat der Analyse vollkommen und glauben wir damit genügende Beweise für die Formel N_2S_5 gebracht zu haben.

Um aufzuklären, wie die Reaktion verläuft, nach welcher das Stickstoffpentasulfid sich bildet, haben wir auch jenen oben erwähnten amorphen Körper analysiert, welcher sich als Nebenprodukt bildet, wenn man Schwefelstickstoff mit Schwefelkohlenstoff erhitzt. Wir erhielten Zahlen, welche annähernd auf die Formel CNS stimmen:

0.1177 g Substanz	gaben	0.0797 g CO_2 .
0.2287 g „ „		0.8967 g $BaSO_4$.
0.1213 g „ „		26.4 ccm N bei 11° und 714 mm.

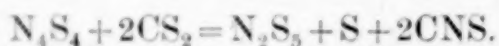
Daraus ergibt sich:

	Gefunden:	Berechnet für CNS:
C	18.47 %	20.69 %
S	53.85 %	55.17 %
N	24.68 %	24.13 %

Die Analyse stimmt nicht recht befriedigend; es ist dies dem Umstande zuzuschreiben, daß die Substanz amorph erhalten wird und nicht zum Krystallisieren gebracht werden kann. Wir schliessen daraus, daß ein Polyrhodan $(CNS)_x$ vielleicht der Körper $C_3N_3S_3$ vorliegt. In trockenem Zustande bildet diese Substanz ein ockerfarbenes, äufsert feines Pulver, welches unter dem Mikroskop sich als aus isotropen, gelbroten, rundlichen Partikeln von 0.02—0.03 mm Korngröße bestehend erweist. Der Körper ist sehr hygroskopisch und hält das Wasser hartnäckig zurück; auch die letzten Spuren von Schwefelkohlenstoff und N_2S_5 sind nur sehr schwierig zu entfernen. Wir zweifeln indessen nicht, daß die oben angegebene Formel die richtige ist.

In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz, scheinbar unverändert; durch Wasser wird sie in amorphem Zustande wieder abgeschieden, doch ist das so erhaltene Pulver schön citronengelb gefärbt. In ihren Eigenschaften gleicht sie dem von WÖHLER¹ und LIEBIG² durch Oxydation von Rhodanwasserstoffsäure erhaltenen Pseudoschwefelcyan $C_3N_3S_3H$. Auch wir fanden bei der Verbrennung regelmässig Wasserstoff und zwar bis zu 1%, möchten diesen Umstand jedoch hygroskopischem Wasser zuschreiben. Wir haben die Darstellung eigens unter peinlichem Ausschluss von Wasser wiederholt, sowohl der Schwefelkohlenstoff als auch der Schwefelstickstoff waren sorgfältig getrocknet worden; trotzdem entstand die Substanz in einer Menge, welche der des angewendeten Schwefelstickstoffs fast gleich kam. Der Körper kann also ursprünglich Wasserstoff nicht enthalten haben.

Die Reaktion verläuft demnach nach folgender Gleichung:



Im Moment des Entstehens tritt Polymerisation des CNS ein.

Andere Bildungsweisen des Stickstoffpentasulfids.

Tetrachlorkohlenstoff reagiert mit Schwefelstickstoff ganz ähnlich wie der Schwefelkohlenstoff. Wenn man 2 g N_4S_4 mit 30 g CCl_4 einige Stunden lang im Rohr auf 125° erhitzt, so zeigt der Röhreninhalt dasselbe Aussehen, wie dies beim Schwefelkohlenstoff der Fall ist. Es entsteht eine dunkelrote Lösung und ein amorpher tiefbraunschwarzer Körper. Von der Lösung wurde nach dem Filtrieren der Chlorkohlenstoff abdestilliert; es bleibt Schwefel und Stickstoffpentasulfid zurück. Das letztere ist indessen stark verunreinigt und lässt sich schwer isolieren; es ist mit kleinen Mengen organischer Substanzen vermennt und man erhält es als eine zähe Masse, während das reine Produkt eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit ist. Wir haben daher diese Darstellungsmethode, die keine Vorteile vor der mit Schwefelkohlenstoff bietet, nicht näher ausgearbeitet.

Das amorphe Nebenprodukt, welches nach dem Trocknen fast schwarz aussieht, haben wir nicht analysieren können, da es sich mit größter Leichtigkeit unter Entwicklung von Schwefeldioxyd

¹ *Gilbert's Ann.* (1821) **69**, 271.

² *Pogg. Ann.* (1829) **15**, 545.

zersetzt. Eine qualitative Analyse ergab die Anwesenheit von C, N, S und Cl, und zwar von allen vier Körpern in ziemlicher Menge. Die Zersetzung, offenbar hervorgerufen durch die Feuchtigkeit der Luft, beginnt schon während des Trocknens, was leicht an dem intensiven Geruch nach schwefliger Säure zu erkennen ist.

Beim Erhitzen von Schwefelstickstoff mit Äther oder Benzol auf 110° bzw. 125° entsteht kein Stickstoffpentasulfid; der Hauptsache nach bilden sich Schwefel und Stickstoff; in den Röhren herrscht sehr starker Druck. Mit Äther entsteht ein Körper, der stark nach Acetamid riecht, doch in so geringer Menge, daß er nicht isoliert werden konnte; mit Benzol erhält man eine Lösung, welche einen sehr intensiven, charakteristischen Geruch nach *oleum absynthii* zeigt. Diese Reaktionen wurden nicht weiter verfolgt.

Eine Reaktion, mit Hilfe deren Stickstoffpentasulfid leicht sich darstellen läßt, möchten wir noch kurz erwähnen. Suspendiert man Thiotrithiazylchlorid¹ in etwa 98% Methylalkohol und fügt unter heftigem Schütteln Zinkstaub hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst lauchgrün; nach einiger Zeit verschwindet diese Farbe und macht einer intensiv dunkelroten Platz. Filtriert man dann schnell ab und läßt im Vakuum eindunsten, so erhält man neben Schwefelstickstoff beträchtliche Mengen von Stickstoffpentasulfid. Zum Gelingen der Operation ist es notwendig, in der Kälte zu arbeiten und das Digerieren mit Zinkstaub rechtzeitig zu unterbrechen, sonst zersetzt sich das Pentasulfid unter Bildung von N_4S_4 , S, N und ZnS.

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in der Weise, daß aus dem Thiotrithiazylchlorid N_3S_4Cl das Zink zunächst das Chlor herausnimmt; das Radikal N_3S_4 , welches für sich nicht bestehen kann, zerfällt sodann in N_4S_4 und N_2S_5 .

Das Stickstoffpentasulfid bildet sich überhaupt sehr leicht bei der Zersetzung von Schwefelstickstoff und seinen Derivaten. Bringt man beispielsweise einige Kryställchen Schwefelstickstoff durch Reiben oder durch Schlag zur Explosion, so bilden sich rote Nebel, die an ihren Eigenschaften leicht als Pentasulfid zu erkennen sind. Ebenso bilden sich regelmäÙig kleine Mengen von Pentasulfid, wenn man eine der Verbindungen des Schwefelstickstoffs mit Halogen, salpetriger- oder Salpetersäure mit Wasser kocht.

¹ Ich habe diese Substanz in Gemeinschaft mit Herrn E. SEITTER eingehend untersucht und werde in einer späteren Abhandlung darüber Näheres mitteilen. Vergl. DEMARCAV, *Compt. rend.* 92, 726. MUTHMANN.

Je langsamer sich der Schwefelstickstoff zersetzt, um so größer sind die dabei gebildeten Mengen N_2S_5 . Mischt man beispielsweise etwa 0.1 g Schwefelstickstoff mit 2 g feingepulvertem Bleioxyd und erhitzt die in einem Rohr ausgebreitete Mischung vorsichtig mit der freien Flamme, so tritt, von einem Punkte ausgehend, unter Bildung von schweren roten Nebeln Zersetzung ein, und an der oberen Wandung des Rohres zeigen sich bald Tröpfchen von N_2S_5 , die man mit Äther oder Alkohol aufnehmen kann.

Eigenschaften und Reaktionen.

Das Stickstoffpentasulfid bildet eine tiefrote Flüssigkeit, die nur in dünnen Schichten mit prachtvoll blutroter Farbe durchsichtig ist. Dieselbe benetzt das Glas nicht und ist ziemlich leicht beweglich, das spez. Gew. bei 18° wurde zu 1.901 bestimmt. Sie ist, wie oben erwähnt wurde, nur unter teilweiser Zersetzung flüchtig.

In der Kältemischung erstarrt die Substanz zu einer krystallinen, stahlgrauen, dem Jode ähnelnden Masse, der Schmelzpunkt liegt bei $+10^\circ$ bis 11° . Die Flüssigkeit verbleibt sehr leicht in überschmolzenem Zustande; man kann das Erstarren beschleunigen, indem man einige Tropfen Äther zufügt und mit dem Glasstabe reibt.

Der Geruch der Substanz ist äußerst intensiv und charakteristisch; er erinnert entfernt an den des Jodes, ist jedoch mehr süßlich. Die Schleimhäute werden ziemlich stark angegriffen. Bringt man die Substanz auf die Zunge, so bemerkt man zunächst keinen Geschmack, nach kurzer Zeit jedoch stellt sich ein heftiges Brennen ein.

Der Körper löst sich nicht in Wasser, wohl aber in den meisten organischen Lösungsmitteln. Schwefelkohlenstoff nimmt je nach der Temperatur 8—12%, Äther 2—3% auf; schwieriger löst sich die Substanz in Benzol, Alkohol und Chloroform. Während der Körper in reinem Zustande unter Bildung von Schwefel und Schwefelstickstoff sich sehr bald zersetzt, sind die Lösungen verhältnismäßig beständig; eine ätherische Lösung beispielsweise kann man monatelang aufbewahren, wenn man dieselbe vor Licht schützt; unter dem Einfluß des Sonnenlichtes scheidet sich schon nach einigen Stunden eine gelbe Kruste, bestehend aus Schwefel und Schwefelstickstoff, ab.

Das Absorptionsspektrum der Lösungen besteht aus einem breiten Bande, das etwa bei der *D*-Linie beginnt und sich über das Grün bis zum Beginn des Blau erstreckt.

Kocht man die Substanz mit Wasser, so verflüchtigt sich ein kleiner Anteil mit den Wasserdämpfen, während die Hauptmenge sich unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von amorphem Schwefel zersetzt. Ähnlich wirkt Kalilauge; doch ist hier die Zersetzung vollständig und der Ammoniakgeruch deutlicher wahrzunehmen.

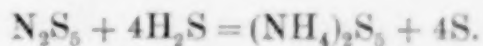
Versetzt man eine alkoholische Lösung von Stickstoffpentasulfid mit sehr wenig alkoholischem Kali oder Natron, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich intensiv violettrot. Diese Färbung ist so charakteristisch, daß man mit Hilfe derselben selbst die geringsten Mengen N_2S_5 deutlich nachweisen kann. Verpufft man z. B. einige Milligramm Schwefelstickstoff — am besten unter Zusatz von etwas Bleioxyd — vorsichtig im Reagenzrohr, schüttelt mit Alkohol und bringt mit Hilfe eines Glasstabes eine Spur Alkali hinzu, so tritt die erwähnte Erscheinung sofort auf. Das Absorptionsspektrum dieser violetten Lösung zeigt zwei dunkle Banden, von denen die eine vom Orange zur Mitte des Grün sich erstreckt, während die andere im Violett liegt.

Die färbende Substanz, zweifellos ein Alkalisulfonitrat darstellend, läßt sich leider nicht isolieren; die Lösung ist unbeständig und hat schon nach einstündigem Stehen ihre Farbe verloren.

Trägt man einige Gramm Stickstoffpentasulfid in alkoholisches Kali ein (wir haben auf $1N_2S_5$ $2KOH$ angewendet), so erhält man eine außerordentlich tief gefärbte Lösung. Es wurde das dreifache Volum Äther zugesetzt, um das entstandene Salz auszufällen; wir erhielten auf diese Weise ein schwachgelb gefärbtes, feinkrystallinisches Produkt, das sich unter der Flüssigkeit ziemlich gut zu halten schien; sobald man indessen versuchte, dasselbe zu trocknen, trat Zersetzung ein. Wir konnten nachweisen, daß der Körper Alkali, Stickstoff und Schwefel enthielt, also wohl ein Sulfonitrat darstellte. Wir werden versuchen, bei Winterkälte dies Salz wieder zu erhalten.

Alkoholisches Schwefelkali wirkt sofort zersetzend ein; es bilden sich Polysulfide und Ammoniak geht fort.

Leitet man in die alkoholische Lösung von Stickstoffpentasulfid Schwefelwasserstoff ein, so färbt sie sich tiefgelb unter Bildung von Ammoniumpolysulfid. Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung:



Konzentrierte Salpetersäure wirkt sehr heftig ein unter Oxydation vom größten Teil des Schwefels zu Schwefelsäure; verdünnte Salz- oder Schwefelsäure bilden Ammoniumsalze unter Abscheidung von Schwefel.

Zum Schluß möchten wir Herrn Prof. Dr. LAUBENHEIMER in Höchst a/M. unseren herzlichsten Dank aussprechen, der unsere Untersuchung dadurch wesentlich förderte, daß er in den „Farbwerken“ größere Mengen Schwefelstickstoff für uns herstellen liefs.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1896.

Zur quantitativen Bestimmung des Wismuts.

Von

W. MUTHMANN und F. MAWROW.

(Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Wir haben vor einiger Zeit gezeigt, daß die unterphosphorige Säure sich zur Bestimmung des Kupfers, sowie namentlich zur Trennung dieses Metalles von Cadmium und Zink eignet. Versuche mit Wismut haben nun ergeben, daß auch dieses unter geeigneten Vorsichtsmafsregeln durch das erwähnte Reagenz vollständig als Metall gefällt wird; es ergibt sich daraus eine Bestimmungs- und Trennungsmethode, welche in manchen Fällen an Genauigkeit und Schnelligkeit der Ausführung die bis jetzt bekannten übertrifft. Wir möchten dieselbe deshalb kurz beschreiben.

Die nicht zu stark saure Lösung des Wismutsalzes wird mit unterphosphoriger Säure im Überschufs versetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit völlig klar geworden ist und ein weiterer Zusatz des bis zum Sieden erhitzten Reagenzes keine Färbung mehr hervorruft. Das Metall scheidet sich in Form einer rötlich-grauen, schwammigen Masse ab, die sich leicht filtrieren und auswaschen läfst; man sammelt sie auf einem gewogenen Filter oder in einem Goochtiiegel, wäscht mit siedendem Wasser und mit absolutem Alkohol und trocknet bei 105°. Die ursprüngliche Lösung nimmt man am besten ziemlich konzentriert und setzt gleich einige Kubikcentimeter unterphosphoriger Säure hinzu.

Unsere Versuche sind mit Wismutoxychlorid ausgeführt worden, das in wenig Wasser aufgeschwemmt und durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst wurde. Die Flüssigkeit wurde nach dem Filtrieren jedesmal durch Einleiten von Schwefelwasserstoff auf Wismut geprüft; nur wenn man nicht lange genug erwärmt hatte, zeigte sich eine schwache Braunfärbung, die übrigens auf das

Resultat der Analyse keinen Einfluss hatte, wie aus den folgenden Zahlen zu ersehen ist:

No.	Angewendet	Gefunden		Berechnet
	g BiOCl	g Bi	% Bi	
1	0.1158	0.0926	79.96	80.13 } 80.15 %
2	0.1559	0.1250	80.17	
3	0.1201	0.0963	80.18	
4	0.1068	0.0857	80.24	

Die Methode lässt sich zweifellos anwenden zur Trennung des Wismuts von den Metallen, die durch unterphosphorige Säure nicht aus Lösungen gefällt werden, namentlich von Zink und Cadmium.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. August 1896.

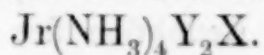
Über die Iridiumammoniakverbindungen.¹

Von

W. PALMAER.

(Schluss.)²

VI. Tetraminverbindungen.



Bei der Einwirkung des Ammons auf Iridiumchlorid entsteht Iridiumtetramindichlorochlorid³, aber in so geringer Menge, daß die Tetraminverbindungen nur unvollständig untersucht worden sind.

Iridiumtetramindichlorochlorid, $\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Früher³ ist angegeben worden, wie man dem Gemische der ammoniakalischen Verbindungen das Tetramindichlorochlorid mittels kalten Wassers entzieht. In der Lösung ist dann auch Salmiak enthalten. Nach dem Verdampfen zur Trockne werden das Tetramindichlorochlorid und der Salmiak durch systematisches Krystallisieren aus Wasser getrennt. Es gelingt dies ziemlich leicht, weil der Salmiak etwa fünfmal löslicher ist wie das Tetraminsalz. Letzteres kann auch zweckmäfsig aus kochendem, 40%igem Weingeist umkrystallisiert werden. Ich habe das Salz auch aus dem unten zu beschreibenden Tetramindichlorosulfat durch doppelte Zersetzung mit Chlorbaryum dargestellt.

Beim schnellen Abkühlen der Lösung wird das Tetramindichlorochlorid als Aggregate äufserst dünner, biegsamer, gelblich weißer Nadelchen ausgeschieden, beim langsamen Erkalten dagegen schiefsen lange, dünne, sechsseitige, hellgelbe Prismen an, die gewöhnlich schief abgeschnitten, zuweilen auch durch mehrere Flächen zugespitzt sind.

¹ Ins Deutsche übertragen von W. PALMAER.

² Vergl. *Diese Zeitschr.* (1895) 10, 320–386.

³ *Diese Zeitschr.* (1895) 10, 339 und 340.

Das Salz enthält ein Molekül Krystallwasser, das indes bei 100° nicht vollständig entfernt wird.

I. 0.5617 g zwischen Fließpapier getrocknetes Salz verloren in 4 Stunden bei 100° 0.0118 g an Gewicht und dann kaum mehr.

II. 0.4686 g zwischen Fließpapier getrocknetes Salz verloren im Exsiccator während 5 Tagen 0.0056 g an Gewicht; darauf bei 100° noch 0.0054 g, im ganzen somit 0.0110 g.

III. 0.6661 g zwischen Fließpapier getrocknetes Salz verloren im Exsiccator während 4 Tagen 0.0030 g an Gewicht, und dann bei 110° noch 0.0042 g, somit im ganzen 0.0072 g. Völlige Gewichtskonstanz wurde indes weder im Exsiccator noch bei 110° erreicht.

IV. 0.3244 g bei 100° getrocknetes Salz lieferten 0.1658 g Iridium.

V. 0.1761 g bei 110° getrocknetes Salz gaben 22.0 cem Stickstoff bei +12° und 751 mm Druck.

VI. 0.3178 g bei 100° getrocknetes Salz, mit Soda geschmolzen, gaben 0.3589 g Chlorsilber und, nach Reduktion des blauen Iridiumoxyds, 0.1614 g Iridium.

Wie ersichtlich, sind Iridium, Chlor und Stickstoff im bei 100° oder 110° getrockneten Salz bestimmt worden; mit der Annahme, daß zwischen Fließpapier getrocknetes Salz 1 Mol. Wasser enthält, sind die Analysen auf wasserfreiem Salz berechnet worden. Zur Analyse IV wurde dasselbe Material verwendet, wie zu I und II; es hatte bei 100° im Mittel 2.23% an Gewicht verloren. Die Analysen V und VI wurden mit demselben Material, wie Analyse III ausgeführt; dasselbe hatte bei 110° 1.08% an Gewicht verloren.

	Berechnet:		Gefunden:		
Jr	193.1	52.52	52.42	52.69	—
N ₄	56.12	15.26	15.34	—	—
Cl ₃	106.35	28.93	28.98	—	—
H ₁₂	12.10	3.29	—	—	—
	367.67	100.00			
H ₂ O	18.02	4.67	2.10	2.35	1.08

1 Teil Salz wird von etwa 15 Teilen Wasser bei Zimmertemperatur gelöst.

Die Krystallform hat Herr Assistent MORTON untersucht und teilt darüber mit:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a:b:c = 0.72078:1:0.65354$$

$$\beta = 53^\circ 13'$$

Kombinationen: $\infty P\infty(010)$; $oP(001)$; $\infty P(110)$; $+P(11\bar{1})$; $+P\infty(10\bar{1})$.

Die Krystalle sind gewöhnlich ausgezogen prismatisch nach der Vertikalaxe oder kurz prismatisch nach derselben Axe und außerdem tafelförmig nach $\infty P \infty$. Im ersteren Falle sind die Krystalle mit dem einen Ende ausgewaschen, im zweiten Falle nach allen Richtungen gut ausgebildet.

		Gemessen:		Berechnet:
010 : 110	59° 53 $\frac{1}{2}$ '	59° 35'	59° 30'	60° *
110 : 110	59° 59 $\frac{1}{2}$ '	59° 15'	60° 32'	60° *
110 : 010	59° 58'	60° 30'	60° 14'	60° *
010 : 110	60° 13 $\frac{1}{2}$ '			60° *
110 : 110	59° 48'			60° *
110 : 010	60° 32'	60°	59° 14'	60° *
010 : 001	89° 25'			90°
001 : 010	90° 25'			90°
001 : 010	89° 48'			90°
010 : 111	58° 5'	59° 16'		58° 46'
111 : 111	62° 20'			62° 28'*
111 : 010	59°	58° 15'		58° 46'*
010 : 111	58° 55'			62° 28'
111 : 101	31° 10'			31° 14'
101 : 111	31° 20'			31° 14'
111 : 010	59° 20'			58° 46'
110 : 111	58° 25'			58° 26'
111 : 001	62° 28'			62° 28'*
110 : 001	58° 54'			58° 26'
001 : 111	62° 28'			62° 28'
111 : 110	58° 47'			58° 26'

Die Auslöschung ist in der Prismazone der Vertikalaxe parallel, weil eine Platte parallel $\infty P \infty$ parallele Auslöschung parallel $[\infty P : \infty P \infty]$ und eine Platte parallel oP parallele Auslöschung parallel $[oP : \infty P \infty]$ zeigt. Eine optische Axe scheint auf $\infty P \infty$ senkrecht auszutreten. Der Axenplan ist senkrecht gegen $[\infty P : \infty P \infty]$.

Das molekulare Leitvermögen fand ich bei +25°:

v	μ
125	95.05
250	100.05
500	103.00

Hieraus wird für $v=1000$ $\mu=104.5$ berechnet. Das Leitvermögen wurde während 24 Stunden nicht geändert.

Beim Glühen wird Ammon und Salmiak abgegeben und das Metall zurückgelassen. Bei der Behandlung mit konz. Schwefel-

säure wird Chlorwasserstoff entwickelt; hierbei wird nur $\frac{1}{3}$ des Chlors ausgetrieben und das unten beschriebene Dichlorosulfat entsteht. Über das Verhältnis des Tetramindichlorochlorids zu verschiedenen Reagentien wird unten die Rede sein.

Iridiumtetramindichlorosulfat, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Iridiumtetramindichlorochlorid wird bei gewöhnlicher Temperatur mit konz. Schwefelsäure verrieben, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört. Die gewonnene Lösung wird mit 2—3 Volumen Wasser verdünnt; beim Erkalten des Gemisches wird das Sulfat ausgeschieden. Es wird abfiltriert, mit Alkohol säurefrei gewaschen und ein paar Mal aus Wasser umkrystallisiert. Aus der warmen, wässrigen Lösung scheidet sich das Sulfat als voluminöser Niederschlag ab, welcher aus dünnen, glänzenden, hellgelben Schuppen besteht. Unter dem Mikroskop erscheinen sie zerrissen. Sie werden abfiltriert, mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen, dann an der Luft getrocknet. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; die Lösung besitzt neutrale Reaktion. Beim Glühen entweicht Ammon.

Die Analysen, welche jedoch nicht ganz befriedigend sind, ergeben einen Gehalt von 2 Mol. Wasser. Das Wasser entweicht bei 100° nur teilweise.

I. 0.5618 g zwischen Fließpapier getrocknetes Salz verloren bei 105° 0.0054 g an Gewicht. Völlige Gewichtskonstanz wurde nicht erreicht; die Gewichtsabnahme verlief äußerst langsam.

II. 0.3444 g zwischen Fließpapier getrocknetes Salz verloren bei 180° während 10 Stunden 0.0113 g an Gewicht und dann in weiteren 5 Stunden nicht merklich mehr.

III. 0.9024 g zwischen Fließpapier getrocknetes Salz verloren bei 100° 0.0121 g an Gewicht.

IV. 0.1783 g lufttrockenes Salz gaben 0.0863 g Iridium.

V. 0.2295 g bei 100° getrocknetes Salz gaben 0.1160 g Iridium.

VI. 0.3092 g lufttrockenes Salz, mit Soda geschmolzen, lieferten 0.2169 g Chlorsilber.

VII. 0.2076 g bei 100° getrocknetes Salz gaben 25.2 ccm Stickstoff bei $+15.5^\circ$ und 758.5 mm Druck.

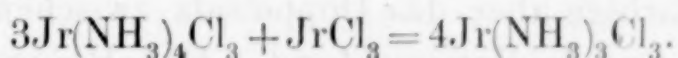
VIII. 0.1736 g lufttrockenes Salz, in Wasser gelöst und mit Chlorbaryum gefällt, lieferten 0.0537 g Baryumsulfat.

Die untenstehenden, „berechneten“ Prozente beziehen sich auf wasserfreies Salz; die „gefundenen“ sind unter der Annahme berechnet, daß das lufttrockene Salz 2 Mol. Wasser enthält. Das Material bei den Analysen V und VI war dasselbe wie bei Analyse I.

	Berechnet:		Gefunden:		
Jr ₂	386.2	50.78	50.68	50.59	—
N ₈	112.24	14.76	14.44	—	—
Cl ₄	141.8	18.65	18.16	—	—
SO ₄	96.06	12.63	13.26	—	—
H ₂₄	24.19	3.18	—	—	—
	760.49	100.00			
2H ₂ O	36.03	4.52	0.96	3.31	1.34

Iridiumtetramindichlorochloroiridit, $3\text{Jr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3 + \text{JrCl}_3$.

Fügt man Iridiumtrichlorid zu einer Lösung des Tetramindichlorochlorids, so entsteht ein lederfarbiger Niederschlag. Derselbe ist bei weitem nicht vollständig. Beim Eindampfen der Lösung vermehrt sich jedoch der Niederschlag. Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich und wird von konz. Schwefelsäure erst bei 100° angegriffen. Ich habe den auf diese Weise dargestellten Körper nicht analysiert, es mag jedoch kaum einigem Zweifel unterliegen, daß derselbe in wasserfreiem Zustande nach folgender Formel zusammengesetzt ist:



Vier Doppelsalze zwischen Iridiumchlorid und den vier ammoniakalischen Chloriden sind somit dargestellt worden:

	Farbe	Wird von konz. H ₂ SO ₄ angegriffen bei
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2\text{Cl}_3 + \text{JrCl}_3$ ¹	Graugelb	100°
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3 + \text{JrCl}_3$ ¹	Graugelb	190°
$3\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_5 + 2\text{JrCl}_3$ ¹	Gelbbraun	110°
$3\text{Jr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3 + \text{JrCl}_3$	Lederfarbig	100°

Die drei letzten Verbindungen besitzen dieselbe empirische Formel: $\text{Jr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$.

Man ist nun in der Lage, sich über die Natur des beim Einwirken von Ammen auf Iridiumchloride gebildeten unlöslichen Körpers² mit Bestimmtheit zu äußern. Dieser Körper wurde mehrmals analysiert und die Analysen führten zur Formel $\text{Jr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$. Einige Analysen des bei 100° getrockneten Salzes mögen hier wiedergegeben werden:

¹ Diese Zeitschr. (1895) 10, 372, 383, 355.

² Diese Zeitschr. (1895) 10, 336—340.

	Berechnet:		Gefunden:			Mittel:
Jr	55.08	54.33	54.65	55.59	55.06	54.90
N	11.98	11.91	12.19	—	—	12.05
Cl	30.38	29.98	29.94	—	—	29.96

Das Atomverhältnis ist:

$$\text{Jr} : \text{N} : \text{Cl} = 1 : 3.04 : 2.99,$$

woraus die Formel $\text{Jr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ hervorgeht. In der Regel fielen die gefundenen Prozente ein wenig zu niedrig aus, was auf bei 100° noch anhaftendes Wasser hinweist. Ebenso fand ich, daß die obigen Doppelsalze bei 100° noch Wasser zurückhielten.

Der aus Ammon und Iridiumtrichlorid gebildete, unlösliche Körper war teils grau, teils lederfarbig. Beide Modifikationen werden durch konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt. Der graue Körper wird bei 100° , der lederfarbige teils bei 110° , teils bei 100° angegriffen.

Hieraus ist ersichtlich, daß der graue, unlösliche Körper das Doppelsalz zwischen Aquopentaminchlorid und Iridiumchlorid darstellt, der lederfarbige aber das Doppelsalz zwischen Pentamin- oder Tetraminchlorid und Iridiumtrichlorid. Das Hexaminchloriddoppelsalz, welches erst bei 190° von Schwefelsäure angegriffen wird, kommt nicht vor.

Obige Klarlegung der Natur des aus Ammon und Iridiumchlorid gebildeten Körpers bietet dadurch ein gewisses Interesse dar, weil WERNER die durch kalte, konz. Schwefelsäure nicht angreifbare Verbindung $\text{Jr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ erwähnt hat als eine Stütze seiner Hypothese, daß ammoniakalische Verbindungen dreiwertiger Metalle, welche drei koordinierte Ammoniakmoleküle enthalten, keines Ion enthalten.¹ Er nimmt an, daß auch das Molekulargewicht dieses Körpers mit der Formel $\text{Jr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ übereinstimmt und daß dasselbe somit eine Triaminverbindung darstellt. In meiner in der Fußnote soeben zitierten vorläufigen, in den Berichten eingeführten

¹ Diese Zeitschr. (1893) 3, 274 und (1895) 8, 175. Vergl. JÖRGENSEN, Diese Zeitschr. (1893) 5, 150. WERNER schreibt in der ersteren der eben zitierten Stellen, daß der fragliche Körper mit konz. Schwefelsäure gekocht werden kann, ohne daß Chlor ausgetauscht wird. Indes habe ich in meiner vorläufigen Mitteilung (Ber. deutsch. chem. Ges. [1889] 22, 16) nur gesagt, daß das Chlorid mit konz. Schwefelsäure erhitzt werden mag, bis weißse Dämpfe erscheinen (was schon bei 120° geschieht), ohne zersetzt zu werden. Dies ist doch nicht ganz richtig, da schon bei $100-110^\circ$ langsame HCl-Entwicklung beginnt.

Mitteilung habe ich nur die empirische Formel des Körpers mitgeteilt, ohne die Vermutung auszusprechen, daß derselbe in der That ein Doppelsalz darstelle. Dies habe ich jedoch in einer früheren Mitteilung¹ gethan. Aus dem oben Angeführten dürfte nun hervorgehen, daß es keinen Grund für die Annahme giebt, daß der unlösliche, direkt gebildete Körper außer den erwähnten Doppelsalzen noch eine Triaminverbindung enthält. Ich habe mit dem direkt aus Ammon und Iridiumtrichlorid gewonnenen Körper $\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ eine ganze Reihe von Versuchen angestellt, wie Einwirkung von konz. Schwefelsäure beim Erhitzen, von kochender Silbernitratlösung und kochender Kalilauge, ohne einige Triaminverbindungen gewonnen zu haben. Bei den erwähnten, energischen Reagenzien wird die ammoniakalische Verbindung grolsenteils zerstört unter Bildung von Iridiumtrichlorid. Der Nachweis von Pentaminverbindungen als Spaltungsprodukte des unlöslichen Körpers gelang jedoch in gewissen Fällen. Das molekulare Leitvermögen konnte wegen der Unlöslichkeit des Körpers nicht untersucht werden.

Reaktionen der Tetraminsalze.

Eine 2%ige Lösung des Tetramindichlorochlorids wurde untersucht.

1. Salzsäure: Nach einiger Zeit wird eine kleine Menge Dichlorochlorid niedergeschlagen.

2. Salpetersäure: Nach einer Weile ziemlich unbedeutender Niederschlag aus schönen, flachen, durch zwei Flächen zugespitzten Prismen, die öfters zu Sternen und Kreuzen zusammengewachsen waren.

3. Bromwasserstoffsäure (konzentrierte): Beim Umrühren mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag.

4. Jodwasserstoffsäure (konzentrierte): Beim Umrühren reichlicher, hellgelber, krySTALLINISCHER Niederschlag; unter dem Mikroskope beobachtet man spulenähnliche oder zugespitzte rhombische Krystalle.

5. Kieselfluorwasserstoffsäure fällt nicht.

6. Ammoniumoxalat fällt nicht.

7. Neutrales Kaliumchromat: Sofort reichlicher Niederschlag aus hellgelben Prismen.

¹ *Öfversigt af Svenska Vetenskaps - Akademiens Förhandlingar* (1893), Seite 373.

8. Kaliumbichromat: Nach einer Weile reichlicher Niederschlag aus ziegelroten, zugespitzt rhombischen Tafeln oder, durch Krümmung der Flächen, spulenähnlichen Krystallen.

9. Baryumdithionat: Nach einer Weile reichlicher, krystallinischer Niederschlag; unter dem Mikroskope erschienen eigentümliche Aggregate aus Nadelchen.

10. Natriumphosphat fällt nicht, auch nicht nach Zusatz von Ammon.

11. Natriumpyrophosphat fällt nicht.

12. Quecksilberchlorid: Sofort reichlicher Niederschlag aus gelblich weissen, fast rechtwinklig abgeschnittenen Prismen bestehend.

13. Ferricyankalium fällt nicht.

14. Ferrocyanalium fällt nicht.

15. Goldchlorid: Sofort reichlicher Niederschlag aus orangefarbenen, dendritischen Krystallaggregaten, die aus schiefen, vierseitigen Tafelchen zusammengesetzt waren.

16. Iridiumtrichlorid schlägt das oben beschriebene Doppelsalz nieder.

17. Iridiumtetrachlorid: Sofort brauner Niederschlag aus äusserst kleinen, isodiametrischen Krystallen.

18. Platinchlorid: Sofort reichlicher, hochgelber, krystallinischer Niederschlag; unter dem Mikroskope erschienen kreuz- und sternähnliche Aggregate.

19. Platinchlorid mit Schwefelsäure vermischt: Sofort oranger, reichlicher Niederschlag. Unter dem Mikroskope beobachtete man rhombische, spulen- oder keulenförmige Krystalle, die meistens drei und drei zu Sternen vereinigt waren.

20. Chlorwasser färbt die Lösung violett.

VII. Schlussbemerkungen.

Zuletzt möchte ich die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung kurz zusammenfassen und dieselben mit dem vergleichen, was früher über die ammoniakalischen Verbindungen anderer, dreiwertiger Metalle, d. h. des Chroms, Kobalts und Rhodiums, bekannt geworden ist. Zunächst mögen dann die Iridiumverbindungen mit denen des Rhodiums verglichen werden, teils weil die genannten zwei Metalle am meisten verwandt sind, teils weil ein Vergleich zwischen Rhodium, Chrom und Kobalt schon von JÖRGENSEN in seinen Arbeiten über das Rhodium gemacht worden

ist.¹ Zuerst werden die Zusammensetzung und die chemischen Verhältnisse der Verbindungen betrachtet werden, dann die physischen Eigenschaften. Der Vergleich wird um so mehr berechtigt sein, weil ich im allgemeinen zum Darstellen und Charakterisieren der Verbindungen die Methoden von JÖRGENSEN verwandt habe, und nun in denjenigen Fällen neue ausgearbeitet habe, wo jene Methoden wegen des eigentümlichen Charakters des Iridiums ihren Dienst versagt haben.

Pentaminverbindungen. Von mir wurden die folgenden dargestellt und analysiert:

$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$	(Cr, Co, Rh)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{ClBr}_2$	(Cr, Co)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{ClI}_2$	(Co)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}(\text{NO}_3)_2$	(Cr, Co, Rh)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}(\text{NO}_2)_2$	
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{ClSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	(Cr, Co, Rh)
$4\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{ClSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	(Cr, Co, Rh)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{ClS}_2\text{O}_6(+\text{H}_2\text{O})$	(Cr, Co)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{ClC}_2\text{O}_4$	(Cr, Co)
$3\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3 + 2\text{JrCl}_3$	(Rh)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{PtCl}_6$	(Cr, Rh)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}_3$	(Cr, Co, Rh)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}(\text{NO}_2)_2$	
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{BrSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	(Co)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{J}_3$	(Cr, Rh)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)_3$	(Co)

Rechts sind hier und in den folgenden Tabellen die Metalle aufgeführt, von denen analoge Verbindungen bekannt sind; diese sind fast alle von ganz analoger Zusammensetzung.² Einige Thatsachen mögen hier hervorgehoben werden.

Alle Verbindungen, die ich wasserfrei erhalten habe, krystallisieren auch bei den anderen Metallen ohne Wasser. Nur wenige enthalten in der That Krystallwasser; unter denen krystallisiert das Chlorosulfat sämtlicher Metalle mit 2 Molekülen. Das Chloroditionat habe ich sowohl wasserfrei als mit 1 Mol. Wasser krystallisiert er-

¹ *Journ. pr. Chem.* N. F. (1883) 27, 443; (1886) 34, 394; (1891) 44, 48, 63.

² Vergl. die Abhandlungen von JÖRGENSEN über Chrom: *Journ. pr. Chem.* N. F. (1879) 20, 105; (1882) 25, 83; — über Kobalt: *Journ. pr. Chem.* N. F. (1878) 18, 209; (1879) 19, 49; (1881) 23, 227; — über Rhodium: *Journ. pr. Chem.* N. F. (1883) 27, 433; (1886) 34, 394; *Diese Zeitschr.* (1893) 5, 175.

halten; unter den von JÖRGENSEN dargestellten sechs Pentaminditionaten gehören drei dem ersten Typus, drei dem zweiten an. Beim Bromosulfat habe ich 1 Mol. Wasser gefunden. JÖRGENSEN giebt als wahrscheinlich an, daß das entsprechende Kobaltsalz mit 3 Mol. Wasser krystallisiert, wonach hier eine Verschiedenheit vorzukommen scheint. Das saure Chlorosulfat der vier Metalle ist in derselben eigentümlichen Weise zusammengesetzt, und zwar kommen 3 Mol. Schwefelsäure auf 4 Mol. neutrales Chlorosulfat. Bei den anderen Metallen ist dies Salz wasserfrei. In der That geht es aus den Angaben JÖRGENSEN's hervor, daß die Kobalt- und Rhodiumsalze zwar nach vorherigem Trocknen im Exsiccator bei 100° nichts an Gewicht verloren, aber daß jedoch im Exsiccator das Gewicht abgenommen hatte, warum vielleicht auch in diesem Punkte Übereinstimmung herrscht.

Chloro- und Bromonitrit anderer Metalle wurden bisher nicht dargestellt.

Auch in chemischer Hinsicht finden wir große Ähnlichkeit. Die Iridiumpentaminverbindungen haben wie die entsprechenden Chrom-, Kobalt- und Rhodiumverbindungen nur zwei negative Ionen. Es geht dies besonders hervor aus dem Verhalten des Pentaminchlorochlorids gegen konz. Schwefelsäure, Silberoxyd und kalte Silbernitratlösung¹, sowie daraus, daß im allgemeinen bei Zusatz einer überschüssigen Säure zur Lösung eines Pentaminsalzes ein Salz niedergeschlagen wird, in welchem zwei der negativen Radikale dieselben sind, wie in der zugesetzten Säure. Unter den Reaktionen mag besonders beachtet werden, daß die Lösungen der Salze durch Salzsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure und Dithionat gefällt werden; auch in übrigen Punkten wird man eine fast vollständige Übereinstimmung mit den Angaben JÖRGENSEN's in den eben zitierten Abhandlungen finden.

In einem wichtigen Punkte weicht jedoch das Iridium von den drei anderen Metallen ab, welche unter einander in derselben Hinsicht bedeutend abweichen. Es ist das die Festigkeit, womit eines der negativen Radikale in den Pentaminverbindungen gebunden ist und wovon die Schwierigkeit beim Darstellen der Aquopentaminverbindungen und daraus hergeleiteten Pentaminverbindungen herrührt.² Während beim Chrom die Aquopentaminverbindungen

¹ Vergl. *Diese Zeitschr.* 10, 344 und 346.

² Vergl. *Diese Zeitschr.* 10, 346, 359—361.

spontan entstehen beim Lösen eines Pentaminsalzes in Wasser, so tritt beim Kobalt eine Ionisierung, wie ja der Verlauf auch genannt werden mag, erst beim Erwärmen der Lösung ein. Die Rhodiumpentaminverbindungen geben das Aquopentaminhydrat beim Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbade, während mehrstündiges Kochen mit Kalilauge notwendig ist, um dieselbe Reaktion beim Iridium durchzuführen.¹

Die Addition von Ammoniak zu Iridiumchlorid vollzieht sich viel schwieriger, als der entsprechende Prozess beim Rhodium, wie aus Abschnitt II meiner Arbeit hervorgeht. Das Rhodiumpentaminchlorid entsteht in reichlicher Menge beim Erhitzen des Rhodiumchlorids mit Ammon auf dem Wasserbade.² Zugleich sind die ammoniakalischen Verbindungen des Iridiums weniger beständig, als jene des Rhodiums, indem sie durch Königswasser zersetzt werden.³ Es hängt dies damit zusammen, daß vom Rhodium keine höhere Chlorstufe als das Trichlorid bekannt ist.

Das Iridiumpentaminchlorochlorid, vielleicht auch das Hexaminchlorid, scheinen für eine Atomgewichtsbestimmung des Iridiums gut geeignet zu sein.

Aquopentaminverbindungen. Die folgenden wurden dargestellt und analysiert:

$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2\text{Cl}_3$	(Cr, Co)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2\text{Br}_3$	(Cr, Co, Rh)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2\text{J}_3$	(Cr, Co)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2(\text{NO}_3)_3$	(Cr, Co, Rh)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2\text{Cl}_3 + \text{JrCl}_3$	

Die Zusammensetzung der Iridiumsalze entspricht vollständig derjenigen der übrigen dreiwertigen Metalle (vergl. die eben citierten Abhandlungen über Roseoverbindungen). Bei den anderen Metallen ist kein Analogon des Doppelsalzes mit Iridiumtrichlorid dargestellt.

Die chemischen Verhältnisse der Iridiumverbindungen stimmen mit denen der Aquopentaminsalze der übrigen Metalle überein. Die Iridiumverbindungen enthalten drei negative Ionen, was u. a. daraus

¹ Vergl. die Abhandlungen über Roseoverbindungen des Chroms, Kobalts und Rhodiums von CHRISTENSEN: *Journ. pr. Chem.* N. F. (1881) 23, 26; und JÖRGENSEN: *Journ. pr. Chem.* N. F. (1885) 31, 49 und (1886) 34, 394.

² JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* N. F. (1883) 27, 437.

³ Diese Zeitschr. 10, 358 und *Journ. pr. Chem.* N. F. (1883) 27, 445.

hervorgeht, daß alles Halogen durch Silbernitrat gefällt wird,¹ sowie daraus, daß das Nitrat aus dem Chloride durch Fällern mit Salpetersäure dargestellt werden mag.² Beim Erhitzen im festen Zustande oder in Lösung werden sie in Pentaminsalze übergeführt.³ Der letztgenannte Vorgang, Erhitzen in Lösung, ist eine umkehrbare Reaktion.⁴ Unter den Reaktionen mag besonders hervorgehoben werden, daß die Salze durch Ferricyankalium und Natriumpyrophosphat gefällt werden, nicht aber durch Dithionat, Kieselfluorwasserstoffsäure oder Salzsäure (Unterschied gegen die Pentaminverbindungen), auch nicht durch Natriumphosphat und Ammon (Unterschied gegen die Hexaminverbindungen). Das Verhältniß gegen die genannten charakteristischen Reagenzien ist genau dasselbe wie bei den Aquopentaminverbindungen der übrigen Metalle.

Die Schwierigkeiten bei der Bereitung des Aquopentaminhydrats sind jüngst erwähnt worden; beim Übersättigen des Hydrats mit einer Säure muß man außerdem für gute Kühlung sorgen.

Hexaminverbindungen. Die folgenden wurden dargestellt und analysiert:

$\text{Jr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	(Cr, Co, Rh)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_3$	(Cr, Co, Rh)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_6\text{J}_3$	(Cr, Co)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$	(Cr, Co, Rh)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_6\text{Fe}(\text{CN})_6$	(Cr)
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3 + \text{JrCl}_3$	(Rh)

Beim Vergleich mit den Hexaminsalzen der übrigen dreiwertigen Metalle findet man völlige Übereinstimmung zwischen Iridium und Kobalt; Chrom und Rhodium weichen dadurch ab, daß ihre Hexaminchloride mit einem Molekül Wasser krystallisieren. Durch Salzsäure gefälltes Rhodiumhexaminchlorid ist jedoch wasserfrei.⁵

Die chemischen Verhältnisse der Iridiumsalze sind denen der übrigen Hexaminverbindungen ganz ähnlich. Sie haben drei negative Ionen, was daraus hervorgeht, daß alles Halogen durch Silber-

¹ Vergl. die Analyse des Jodids *Diese Zeitschr.* 10, 371

² *Diese Zeitschr.* 10, 371.

³ *Diese Zeitschr.* 10, 374.

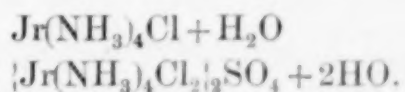
⁴ *Diese Zeitschr.* 10, 375.

⁵ Vergl. die Abhandlungen über Hexaminverbindungen des Chroms, Kobalts und Rhodiums von JÖRGENSEN: *Journ. pr. Chem.* N. F. (1884) 30, 1; (1887) 35, 417; (1891) 44, 48; *Diese Zeitschr.* (1893) 5, 175.

nitrat gefällt wird,¹ daß Silberoxyd aus dem Chloride alles Chlor schon in der Kälte entfernt,² daß aus dem Nitrat mit Bromwasserstoffsäure das Tribromid erhalten wird.³ Unter den Reaktionen ist besonders hervorzuheben, daß die Lösungen der Salze, gleich wie die Aquopentaminsalze, durch Ferricyankalium und Natriumpyrophosphat gefällt werden und außerdem, zum Unterschied von den Aquopentaminsalzen, durch Natriumphosphat mit Ammon. Im Gegenteil geben sie mit Dithionat Niederschläge, die im Überschuß des Fällungsmittels löslich sind, und werden durch Salzsäure nur unvollständig gefällt, wodurch sie sich von den Pentaminverbindungen unterscheiden. Diese Reaktionen sind die für die Hexaminsalze normalen.

Die Iridiumhexaminverbindungen werden weit schwieriger als die entsprechenden Rhodiumverbindungen gebildet. Während vom Rhodiumpentaminchlorid bei 24stündigem Erhitzen mit Ammon auf 100° in geschlossenen Röhren 90% in Hexaminchlorid übergeführt werden,⁴ ist die Ausbeute beim Iridium unter denselben Umständen kleiner als 10%.⁵ Bei 140° verläuft jedoch die Anlagerung von Ammoniak relativ schnell. Gegen Säuren sind die Iridiumhexaminverbindungen etwas weniger beständig, als die Rhodiumverbindungen;⁶ derselbe Unterschied zeigte sich bei den Pentaminverbindungen. Die Hexaminverbindungen von Chrom und Kobalt sind weit weniger beständig, als jene von Rhodium und Iridium.

Tetraminverbindungen. Dargestellt und analysiert wurden:



Für die bisher besprochenen ammoniakalischen Verbindungen des Iridiums habe ich eine vollkommene Analogie mit den Verbindungen anderer dreiwertiger Metalle aufgewiesen. Es gelingt dies nur schwierig mit den leider unvollständig untersuchten Tetraminverbindungen.

Weil das Iridiumtetraminchlorid bei 100° nur unvollständig sein Wasser abgibt, könnte man vermuten, daß das Wasser nicht

¹ Vergl. die Analyse des Jodids *Diese Zeitschr.* 10, 381.

² *Diese Zeitschr.* 10, 380.

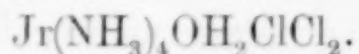
³ *Diese Zeitschr.* 10, 380.

⁴ *Journ. pr. Chem.* N. F. (1891) 44, 50.

⁵ *Diese Zeitschr.* 10, 376.

⁶ *Diese Zeitschr.* 10, 378; vergl. *Journ. pr. Chem.* N. F. (1891) 44, 55.

Krystallwasser, sondern Konstitutionswasser sei und das Salz somit als Aquotetraminchlorochlorid aufzufassen sei:



Es wäre dann mit den von JÖRGENSEN näher untersuchten Chrom- und Kobaltaquotetraminchlorochloriden analog, welche sich wie Pentaminverbindungen verhalten.¹ Diese Auffassung kann jedoch nicht richtig sein, weil das Iridiumtetramindichlorochlorid nur ein negatives Ion hat. Es wird dies erwiesen durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure, welche nur $\frac{1}{3}$ des Chlors austreibt, sowie durch sein molekulares Leitvermögen, wovon unten noch die Rede sein wird.

Die Verbindung scheint dagegen dem Praseokobaltchlorid zu entsprechen; dieses krystallisiert wie die Iridiumverbindung in Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten,² und hält zwei Chloratome fest gebunden, wie die Zusammensetzung einiger von VORTMANN dargestellter Salze beweisen.³ Die Reaktionen des Iridiumtetramindichlorochlorids sind denen der Croseosalze, welche ebenfalls nur ein negatives Ion enthalten, ziemlich ähnlich.⁴

Die Zusammensetzung dieses Chlorids bietet ein gewisses theoretisches Interesse dar. Nach der Theorie von WERNER muß in einer Verbindung, die aus 1 Metallatom, 4 Ammoniakmolekülen, 1 Wassermolekül und 3 Chloratomen zusammengesetzt ist, eins der Chloratome koordiniert sein und somit zwei als Ionen auftreten. Das Iridiumtetraminchlorid hat aber nur ein negatives Ion. Zwar hat WERNER angedeutet, daß man sich auch Wasser u. s. w. bei einem negativen Radikal koordiniert denken mag — im vorliegenden Falle sollte somit das Wassermolekül beim Chloratome koordiniert sein.⁵ Durch eine solche Annahme scheint jedoch die Theorie wesentlich an Einfachheit zu verlieren, umsomehr, weil man dem negativen Radikale verschiedene Koordinationszahlen erteilen muß, je nach der Zahl der übrigbleibenden Wassermoleküle.

¹ *Journ. pr. Chem.* N. F. (1890) 42, 206.

² F. ROSE, *Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen* (Dissertation, Heidelberg 1871), S. 44—46.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1882) 15, 1896.

⁴ Vergl. JÖRGENSEN, *Diese Zeitschr.* (1893) 5, 163—165.

⁵ Vergl. WERNER, *Diese Zeitschr.* (1893) 3, 287—288.

Ich gehe nun zu den physischen Eigenschaften der dargestellten Salze über.

Löslichkeit. In der untenstehenden Tabelle, wo die wichtigsten Salze aufgenommen worden sind, wird angegeben, wie viele Gramm Wasser bei Zimmertemperatur erforderlich sind, um 1 g Salz zu lösen.

	Chlorid	Bromid	Jodid	Nitrat
Pentamin	153	352	770	349
Hexamin	4.7	29	91	59
Aquopentamin	1.3	4	15	10

Die Pentaminsalze sind somit am schwersten, die Aquopentaminsalze am leichtesten löslich. Die Jodide werden schwerer als die Bromide und diese schwerer als die Chloride gelöst. Dasselbe gilt bei anderen dreiwertigen Metallen; als Beispiele mögen die Pentamin-, Hexamin- und Aquopentaminchloride des Kobalts angeführt werden, die der Reihe nach 250, 20 und 4.8 Teile Wasser zur Lösung bedürfen. Chrom- und Rhodiumpentaminchlorid brauchen 179 und 154 Teile Wasser von Zimmertemperatur zur Lösung. KURNAKOW hat Angaben über die Löslichkeit ähnlicher Verbindungen zusammengestellt.¹

Von den übrigen Löslichkeitsverhältnissen mögen folgende aus der Pentaminreihe stammende angeführt werden:

Chlorobromid	214	Chlorojodid	104.5
Chloronitrat	51.5	Chlorosulfat	134.5
Chloronitrit	3	Bromonitrit	18

Es ist eigentümlich, daß das Chlorojodid leichter löslich ist als sowohl das Chlorochlorid wie das Bromobromid.

Molekularvolume. In der untenstehenden Tabelle sind die Molekularvolume der wichtigsten Salze bei $+15^{\circ}$ bis $+18^{\circ}$ zusammengestellt.

	Chlorid	Bromid	Jodid	Nitrat
Hexamin	165.1	181.9	205.4	201.0
Aquopentamin	162.8	177.4	201.9	195.9
Pentamin	143.6	159.7	183.8	185.0

¹ Diese Zeitschr. (1894) 8, 105.

Verschiedene Regelmäßigkeiten können hier nachgewiesen werden. Man sieht, daß die Hexaminsalze ein größeres Molekularvolum besitzen als die Aquopentaminsalze und diese wiederum ein größeres als die Pentaminsalze. Die Differenzen sind im vorigen Falle klein und betragen beziehungsweise

2.3 4.5 3.5 5.1

oder im Mittel 3.9; die Abweichungen vom Mittel liegen beinahe zwischen den Grenzen der Beobachtungsfehler. Die Unterschiede zwischen den Molekularvolumen der Aquopentamin- und der Pentaminsalze sind dagegen größer; sie betragen beziehungsweise

19.2 17.7 18.1 10.9;

beim Chlorid, Bromid und Jodid ist somit die Differenz beinahe konstant und beträgt im Mittel 18.3. Das Molekularvolum des Wassers ist 18. Beim Nitrate ist der Unterschied nicht so groß.

Wenn in den Pentaminverbindungen das fast gebundene, negative Radikal vertauscht wird, so wird hierdurch das Molekularvolum nur sehr wenig geändert, wie die folgende Tabelle zeigt.

				Differenz:
Bromobromid	159.7	Chlorobromid	157.5	Br—Cl 2.2
Bromonitrit	164.8	Chloronitrit	161.1	Br—Cl 3.7
Jodojodid	183.8	Chlorojodid	182.0	J—Cl 1.8
Nitratonitrat	185.0	Chloronitrat	182.1	NO ₃ —Cl 2.9

Ähnliches hat JÖRGENSEN beim Kobalt nachgewiesen.¹

Werden dagegen die als Ionen auftretenden negativen Radikale vertauscht, so wird das Molekularvolum viel stärker geändert, wie folgende aus der Pentaminreihe geholt Tabelle zeigt.

				Differenz:
Chlorojodid	182.0	Chlorobromid	157.5	24.5
Chlorobromid	157.5	Chlorochlorid	143.6	13.9

Der Unterschied zwischen einem Jod- und einem Bromatom wird somit 12.2 und zwischen einem Brom- und einem Chloratom 7.0. Diese Ziffern stimmen ziemlich gut mit den von JÖRGENSEN bei Chrom, Kobalt und Rhodium gefundenen; er giebt für J—Br 10.5 (Rh) und für Br—Cl 8.0 (Cr), 8.0 (Co), 9.9 (Rh).²

Aus den Molekularvolumen der Hexamin- und Aquopentaminsalze kann man auch die Unterschiede der Volume von Jod, Brom und Chlor ableiten:

¹ *Journ. pr. Chem. N. F.* (1879) 19, 68.

² *Journ. pr. Chem. N. F.* (1879) 19, 68; (1879) 20, 135; (1883) 27, 471.

				Differenz:	
Hexaminjodid	205.4	Hexaminbromid	181.9	3J—3Br	23.5
Aquopentaminjodid	201.9	Aquopentaminbromid	177.4	3J—3Br	24.5
				Mittel	24.0
Hexaminbromid	181.9	Hexaminchlorid	165.1	3Br—3Cl	16.8
Aquopentaminbromid	177.4	Aquopentaminchlorid	162.8	3Br—3Cl	14.6
				Mittel	15.7

Die Differenz J—Br wird somit zu 8.0 und Br—Cl zu 5.2 berechnet, welche Zahlen von den in der Pentaminreihe gefundenen abweichen. Zu bemerken ist hierbei, daß die Hexamin- und aller Wahrscheinlichkeit nach auch die Aquopentaminsalze mit den Pentaminsalzen nicht isomorph sind.

Das Molekularvolum des Pentaminchlorosulfats fand ich gleich 152.3 für das wasserfreie Salz und gleich 173.9 für Salz mit 2 Mol. Wasser.

Zum Vergleich mit den anderen dreiwertigen Metallen mag folgendes angeführt werden. Die Molekularvolum des Pentaminchlorids betragen beim Chrom 144.6, Kobalt 138.8, Rhodium 141.9, Iridium 143.6. Die Natur des Metalls übt somit einen nur kleinen Einfluß aus.

Das Molekularvolum des Kobalthexaminchlorids wird zu 146 angegeben.¹ Aquopentaminsalze der übrigen Metalle sind nicht untersucht worden.

Krystallform. Unten gebe ich eine Zusammenstellung der Krystallsysteme und Axenverhältnisse der in dieser Hinsicht untersuchten Salze. Der Beobachter wird auch angegeben (B.=BRÖGGER, M.=MORTON, P.=PALMAER).

In der Pentaminreihe sind die folgenden Salze rhombisch:

	<i>a</i> : <i>b</i> : <i>c</i>
Jr(NH ₃) ₅ Cl ₃	0.98727 : 1 : 1.5527 (M.)
Jr(NH ₃) ₅ ClBr ₂	0.98765 : 1 : 1.5296 (M.)
Jr(NH ₃) ₅ ClJ ₂	0.94239 : 1 : 1.4220 (M.)
Jr(NH ₃) ₅ Br ₃	0.9752 : 1 : 1.5687 (M.)
Jr(NH ₃) ₅ J ₃	0.993 : 1 : 1.552 (P.)
Jr(NH ₃) ₅ Cl(NO ₂) ₂	0.96508 : 1 : 1.5350 (M.)
Jr(NH ₃) ₅ Br(NO ₂) ₂	0.969 : 1 : 1.535 (P.)

Diese Salze sind isomorph mit einander ebenso, wie mit den entsprechenden Salzen der übrigen dreiwertigen Metalle.²

¹ MICHAELIS, *Anorganische Chemie* (5. Aufl. 1889) 4, 1006.

² Vergl. JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* N. F. (1883) 27, 441.

Das Chlorosulfat ist monosymmetrisch:

$$a : b : c = 1.1984 : 1 : 0.74831$$

$$\beta = 84^{\circ} 48\frac{1}{2}' \text{ (B.)}$$

Die untersuchten Hexaminverbindungen ergaben folgendes:

	System:	$a : b : c$
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$	tetragonal	$1 : 1 : 1.042 \text{ (P.)}$
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	monosymmetrisch	$0.5843 : 1 : 0.6502; \beta = 57^{\circ} 31' \text{ (P.)}$

Beide Salze sind mit den von KLEIN untersuchten, entsprechenden Kobaltsalzen isomorph.

Das Tetraminchlorid ist monosymmetrisch:

$$a : b : c = 0.72078 : 1 : 0.65354, \beta = 53^{\circ} 13' \text{ (M.)}$$

Eine analoge Verbindung ist bisher nicht krystallographisch untersucht.

Molekulares Leitvermögen. In der untenstehenden Tabelle stehen die von mir gefundenen Werte des molekularen Leitvermögens $= \mu$ und daneben die Grenzwerte, die WERNER und MIOLATI¹ für Salze mit drei, zwei und einem negativem Ion angegeben haben. Alles gilt bei $+25^{\circ}$ und $v=1000$.

	μ	W. und M.
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	438.4	384—427
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2\text{Cl}_3$	399.5	384—427
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$	255.5	234—268
$\text{Jr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	104.5	97—108.

Alle Werte des μ liegen zwischen den von WERNER und MIOLATI angegebenen Grenzwerten, außer beim Hexaminchloride, das den oberen Grenzwert ein wenig überschreitet.² Das von WERNER und MIOLATI gefundene Gesetz, daß der Ersatz des Ammons durch Wasser das Leitvermögen herabsetzt, wird auch hier bestätigt, indem das Aquopentaminchlorid schlechter als das Hexaminchlorid leitet.

¹ Zeitschr. phys. Chem. (1894) 14, 508.

² Es mag nicht unerwähnt bleiben, daß bei meinen Ziffern, wegen mangelhafter experimenteller Hilfsmittel, keine Korrektur für die Leitfähigkeit des Wassers angebracht wurde.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. August 1896.

Die Einheit der Atomgewichte.

Von

KARL SEUBERT.

In einem unlängst in dieser Zeitschrift von F. W. KÜSTER erstatteten Berichte über die Fortschritte der physikalischen Chemie im Jahre 1895 wird angeführt,¹ daß „alle neueren Atomgewichtsbestimmungen des Wasserstoffes übereinstimmend ergeben, daß das Verhältnis O:H zwischen 16:1.007 und 16:1.008 liegt (oder alten Stils H:O zwischen 1:15.87 und 1:15.88).“ Es heißt dann weiter: „Diese nicht neue Erkenntnis wird aber schwerlich verhindern, daß in Lehrbüchern und Publikationen der längst als falsch gebrandmarkte Wert $H:O=1:15.96$ ruhig weiter benutzt wird.“ Diese Befürchtung des Herrn Kollegen KÜSTER vermag ich nicht zu teilen. Ich selbst habe sofort, nachdem mir MORLEY's große Arbeit in ihren Einzelheiten bekannt geworden war, die Unhaltbarkeit der Zahl 15.96 eingesehen und dieser Überzeugung auch bei nächster Gelegenheit Ausdruck gegeben;² wie ich dürfte aber auch die übrigen Anhänger des „alten Stils“ denken, denn was uns früher zur Annahme des Wertes $O=15.96$ führte, ist heute nicht mehr stichhaltig; diese Zahl stellt nicht mehr das Ergebnis der zuverlässigsten experimentellen Bestimmungen des Atomgewichtes des Sauerstoffs in Bezug auf das Wasserstoffatom als Einheit dar. Wohl ließ sich schon seit einiger Zeit dieses Ergebnis voraussehen, aber die Frage war noch zu sehr umstritten, um schon eine feste Entscheidung zu treffen, und eine gewisse Zurückhaltung erschien um so mehr geboten, als ab und zu wieder Bestimmungen zu Gunsten der älteren Werte 15.96 und 16 sprachen. Heute jedoch dürfen wir annehmen, daß die von MORLEY ermittelte Beziehung $O:H=15.879:1$ der Wahrheit so nahe kommt, daß sie auch in der Zu-

¹ Diese Zeitschr. 12, 294.

² Vergl. RICH. MEYER's Jahrbuch der Chemie 5, 71.

kunft eine erhebliche Abänderung nicht mehr erleiden wird. Die Unsicherheit beträgt aller Wahrscheinlichkeit nach nicht mehr als eine Einheit in der zweiten Dezimale oder etwa 0.06% des ganzen Wertes. Das Atomgewicht des Sauerstoffes gehört demnach heute zu den genauer bestimmten, und sein möglicher Fehler macht sich erst bei den höheren Atomgewichtswerten stärker geltend und da meist in Dezimalstellen, die ohnehin als zweifelhaft angesehen werden müssen.

Es ist ein naheliegender Ausweg, die Unannehmlichkeit, die eine Unsicherheit und ein Wechsel im Atomgewicht des Sauerstoffes mit sich bringt, dadurch zu umgehen, daß man diese GröÙe willkürlich festlegt und dadurch von dem Ausfall der stöchiometrischen Bestimmungen unabhängig macht. Von diesem Notbehelf, denn als ein solcher erscheint diese Maßregel immerhin, sollte man aber mit thunlichster Einschränkung Gebrauch machen. Ich würde keinen Augenblick zögern, heute für $O=16$ zu stimmen, wenn die Ergebnisse der neueren Arbeiten über das Atomgewicht des Sauerstoffes erhebliche Abweichungen und Unsicherheiten aufwiesen, welche die Auswahl unter den einzelnen Werten unmöglich machten. Statt dessen leiten aber diese Untersuchungen nahezu ausnahmslos auf einen, durch eine musterhaft und im größten Maßstabe durchgeführte Experimentaluntersuchung gewonnenen Wert hin und verleihen demselben einen Grad der Wahrscheinlichkeit, wie er unseren besser bestimmten Atomgewichten zukommt. Soll daher für das Atomgewicht des Sauerstoffes eine Zahl festgelegt werden, so hat nach meiner Auffassung in erster Linie diejenige GröÙe darauf Anspruch, die nach unserer heutigen Erfahrung unseren Atomgewichten zugleich eine rationelle Einheit, das Atomgewicht des Wasserstoffes, verleiht.

Ein Vorteil, den man zu Gunsten der Annahme $O=16$ wohl auch ins Treffen geführt hat, daß nämlich dann eine Anzahl von Atomgewichten sich genügend genau durch ganze Zahlen wiedergeben lassen, wiegt doch wohl nicht schwer genug, um den Ausschlag zu ihren Gunsten zu geben. Die neuen Atomgewichte sind freilich, wie eine Vergleichung der Werte in der nachfolgenden Tabelle¹ zeigt, hierin unbequemer, lassen aber dafür andere Punkte

¹ Im wesentlichen die im Vorjahre von Lothar Meyer und mir revidierte Atomgewichtstabelle; zur Umrechnung auf $H=1$ wurde $O=15.879$ benützt.

deutlicher hervortreten. So zeigen sie, daß die PROUT'sche Hypothese in ihrer ursprünglichen Fassung sowohl, als in der von DUMAS gegebenen Erweiterung heute durch die Erfahrung widerlegt ist; die Atomgewichte der Elemente stellen, von vereinzelten Ausnahmen abgesehen, weder Multipla vom Atomgewicht des Wasserstoffes dar, noch solche von 0.5 oder 0.25; damit werden aber auch die an diese vermeintliche Gesetzmäßigkeit geknüpften Schlüsse hinfällig.

		O = 16	H = 1			O = 16	H = 1
Aluminium . .	Al	27.11	26.90	Nickel . . .	Ni	58.9	58.4
Antimon . .	Sb	119.9	119.0	Niobium . .	Nb	93.9	93.2
Arsen . . .	As	75.1	74.5	Osmium . . .	Os	190.8	189.3
Baryum . . .	Ba	137.43	136.40	Palladium . .	Pd	106.3	105.0
Beryllium . .	Be	9.05	8.98	Phosphor . .	P	31.03	30.80
Blei	Pb	206.91	205.35	Platin . . .	Pt	194.8	193.3
Bor	B	10.94	10.85	Quecksilber .	Hg	200.3	198.8
Brom	Br	79.96	79.35	Rhodium . .	Rh	103.0	102.2
Cäsium . . .	Cs	133.0	132.0	Rubidium . .	Rb	85.4	84.8
Calcium . . .	Ca	40.01	39.71	Ruthenium . .	Ru	101.7	100.9
Cer	Ce	140.3	139.2	Sauerstoff . .	O	16.00	15.88
Chlor	Cl	35.46	35.19	Scandium . .	Sc	44.05	43.75
Chrom	Cr	52.14	51.74	Schwefel . .	S	32.06	31.82
Didym	Di	142.5	141.4	Selen	Se	79.07	78.47
Eisen	Fe	56.02	55.60	Silber	Ag	107.92	107.11
Erbium	E	166.4	165.1	Silicium . . .	Si	28.38	28.16
Fluor	F	19.10	18.96	Stickstoff . .	N	14.04	13.94
Gallium . . .	Ga	70.1	69.6	Strontium . .	Sr	87.62	86.96
Germanium . .	Ge	72.5	71.9	Tantal	Ta	182.5	181.1
Gold	Au	197.2	195.7	Tellur	Te	127.5	126.6
Indium	In	114.0	113.1	Thallium . .	Tl	204.2	202.7
Iridium	Ir	193.0	191.5	Thorium . . .	Th	232.5	230.7
Jod	J	126.86	125.90	Titan	Ti	48.1	47.8
Kadmium . . .	Cd	112.0	111.1	Uran	U	239.4	237.6
Kalium	K	39.12	38.83	Vanadin . . .	V	51.2	50.8
Kobalt	Co	59.6	59.1	Wasserstoff .	H	1.008	1.00
Kohlenstoff .	C	12.00	11.91	Wismut . . .	Bi	208.9	207.3
Kupfer	Cu	63.60	63.12	Wolfram . . .	W	184.1	182.7
Lanthan . . .	La	138.3	137.3	Ytterbium . .	Yb	173.0	171.7
Lithium . . .	Li	7.03	6.97	Yttrium . . .	Y	88.9	88.3
Magnesium . .	Mg	24.36	24.18	Zink	Zn	65.41	64.91
Mangan . . .	Mn	54.94	54.52	Zinn	Sn	119.10	118.20
Molybdän . .	Mo	96.03	95.31	Zirkonium . .	Zr	90.6	89.9
Natrium . . .	Na	23.05	22.88				

Wenn Herr KÜSTER ferner¹ bemerkt, daß „die Wahl des Wasserstoffes als Einheit der Atomgewichte als unlogisch und praktisch nicht aufrecht zu erhalten genügend oft gebrandmarkt“² worden sei, so vermag ich seinen Standpunkt nicht zu teilen. Am natürlichsten und logischsten erscheint mir gerade die Beziehung der Atomgewichte auf das kleinste von allen, das des Wasserstoffes, als Einheit. Ist dies aus praktischen Gründen nicht angängig, so muß aus der Zahl der Atomgewichte eine andere Einheit gewählt werden, analog wie dies beim spezifischen Gewicht geschehen ist. Die unbestreitbar unbequemen Zahlen, die bei einer Beziehung auf $O=1$ sich ergeben, haben zu dem Auskunftsmittel geführt, das Atomgewicht des Sauerstoffes $=16.00$ zu setzen und somit eine Einheit zu schaffen, die mit keinem bekannten Atomgewicht identisch ist, jedoch dem des Wasserstoffes nahe kommt. An sich ist diese Wahl unlogisch und die Zahl 16 erhält erst Sinn und Bedeutung in Hinsicht auf den Wasserstoff. Sie stellt einen Notbehelf dar, dem doch wohl der Gedanke zu Grunde liegt, daß die Beziehung auf den Wasserstoff als Einheit im Prinzip das richtigste wäre. Diese Beziehung haben wir aber bei Annahme von $O=15.879$ (wofür wohl kürzer 15.88 gesetzt werden darf) praktisch gewonnen, denn aller Wahrscheinlichkeit nach werden spätere Untersuchungen so wenig mehr an dieser Zahl ändern, daß der Einfluß dieser Berichtigung sich bei den meisten Atomgewichten erst in den ohnehin unsicheren Stellen geltend machen dürfte. Es ist sehr fraglich, ob die für die Berechnung auf $O=16.00$ geltend gemachten Vorzüge den Vorteil einer wirklich rationellen, logischen Einheit aufzuwiegen vermögen.

Der Wunsch nach einer allgemein angenommenen einheitlichen Norm für unsere Atomgewichte wird wohl vielseitig empfunden und die jetzige Zeit ist geeignet, diese Frage wieder in Fluß zu bringen; sie scheint mir einer ruhigen und sachlichen Erörterung zugänglich und wert zu sein, und eine solche anzuregen ist der Zweck dieser Zeilen.

¹ A. a. O.

² Der in der genannten Abhandlung hier zum zweiten Male gebrauchte Ausdruck „gebrandmarkt“ erscheint mir in Bezug auf unseren Gegenstand nicht glücklich gewählt. K. S.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. September 1896.

Die Absorption. Das Wasser in den Kolloïden, besonders in dem Gel der Kieselsäure.

Von

J. M. VAN BEMMELEN.

Mit 25 Figuren.

Inhalt. § I. Einleitung. § II. Bereitung der Versuchssubstanz; Methode der Dampfspannungsbestimmung (S. 239). § III. Allgemeiner Gang der Entwässerung und Wiederwässerung: a) Äußere Erscheinungen (S. 242); b) Verdampfungsgeschwindigkeit (S. 246). § IV. Die Kurven (p c) der Ent-, Wieder- und Wiederentwässerung bei 15° (S. 249): a) Entwässerung (S. 259); b) Wiederwässerung (S. 260); c) Wiederentwässerung (S. 263); d) Die Zwischen-Kurven (S. 265). § V. Folgerungen aus § IV (S. 267): a) Die verschiedenen Stadien des Entwässerungs- und des Wiederwässerungsvorganges. Die Hysteresis (S. 267); b) Das Überführen von Wasser aus einem Gel mit niedrigerem Wassergehalt nach einem selben Gel mit höherem Gehalt, unter derselben Dampfspannung (S. 269). § VI. Modifikationen des Gels: a) Allgemeines (S. 274); b) Einfluß der Bereitungsweise (S. 275); c) der Entwässerungsgeschwindigkeit (S. 277); d) der Zeit (S. 280); e) Labilität in den vorhergehenden Erscheinungen (S. 287); f) Einfluß der Erhitzung (S. 289). § VII. Hydrogels von SiO_2 auf andere Weise gebildet (S. 292). § VIII. Gels von SiO_2 mit anderen Flüssigkeiten (S. 295). § IX. Absorption von Gasen und feinverteilten Stoffen aus der Atmosphäre (S. 296). § X. Absorption von Stoffen aus Lösungen (S. 296). § XI. Theoretische Betrachtung der Resultate: a) Zusammenfassung der Resultate und notwendige Voraussetzungen zur Erklärung derselben (S. 297); b) Über die Erklärung der Erscheinungen (S. 303). — Anhang. I. Die Bestimmung der Dampfspannung (S. 315). II. Der Verteilungszustand des Gels (S. 316). III. Der Einfluß kleinerer Temperaturwechsel (S. 317).

§ I. Einleitung.

Im Anschluß an und zum Verfolge meiner früheren Untersuchungen: 1. über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der anorganischen Oxyde im kolloïdalen Zustande, nämlich der Hydrogels von SiO_2 , SnO_2 , MnO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , BeO , MgO , zu-

letzt von CuO ;¹ 2. über deren Absorptionsvermögen für Säuren, Basen, Salze; 3. über deren Übergang in krystallinische wahre Hydrate — wünsche ich jetzt eine ausführliche, schon im Jahre 1890 angefangene Untersuchung mitzuteilen über die Entwässerung und über die Wiederaufnahme von Wasser des Hydrogels von SiO_2 bei einer bestimmten Temperatur.

Die Untersuchung betrifft also die Bestimmung der Isotherme bei 15° vom System: kolloidales Siliciumdioxyd, Wasser.

Es haben sich dabei einige merkwürdige Erscheinungen gezeigt, die einen ersten Beitrag auf diesem noch wenig bekannten Gebiete liefern.

Einige allgemeine Betrachtungen über den eigentümlichen Zustand der kolloidal abgeschiedenen Substanz müssen zum guten Verständnis des folgenden vorangehen.

Die Gels (Hydro- oder andere Gels) sind als Niederschlagsmembranen zu betrachten. Sie stimmen mit organischen Geweben insofern überein, daß sie ebenso ein Maschenwerk von amorph zusammenhängenden Teilen bilden und mit einer Flüssigkeit aufgequollen sind, und außerdem diese einschließen. Trocken geworden quellen sie entweder wieder in Wasser auf oder sie absorbieren wenigstens eine gewisse Menge Wasser (oder andere Flüssigkeit).

Ich erlaube mir den Ausdruck von NÄGELI für die Formelemente dieser Gewebe: Micellen vorläufig zu übernehmen, weil NÄGELI's Ansichten über die Micellen der quellungsfähigen Stoffe, wie Amylum, Cellulose, Eiweißsubstanzen u. s. w. auf anorganische Hydrogels mehr oder weniger passend sind. Die Anziehung der Micellen auf einander und auf das Imbibitionswasser kommt auch hier in Betracht. Der Ausdruck: micellares Imbibitionswasser kann auch für das Absorptionswasser der anorganischen Hydrogels angewandt werden. Davon läßt sich das Wasser unterscheiden, das bloß eingeschlossen ist und von NÄGELI kapillares Imbibitionswasser genannt wird. Will man diesen Ausdruck behalten, so muß man darauf Rücksicht nehmen, daß die mit diesem Wasser gefüllten Räume von sehr geringer Abmessung sein müssen. Ich werde vorläufig nur von „im Gewebe eingeschlossenem“ Wasser reden. Für eine feste Lösung kann der Gel mit seinem Micellarwasser nicht gehalten werden (s. § X).

Bei diesen Micellen ist eine Verschiebung möglich, denn wenn

¹ Diese Zeitschr. (1893) 5, 466.

man einen Klump, wie ich bei dem Gel der Kieselsäure beobachtete, zerteilt und aufreibt, und sie dann der Ruhe überläßt, so sammeln sich die Flocken wieder zu einem einzelnen zusammenhängenden Klump, der viel Wasser einschließt, nach einiger Zeit wieder durchsichtig wird wie helles Glas, und an der Luft zu einer harten glasartigen Masse eintrocknet.

Die Flüssigkeit, die mit der Substanz den Gelzustand darstellt, kann sehr verschiedener Natur sein. Alkohol, Methylalkohol, Schwefelsäure, Essigsäure, Glycerin u. s. w. können die Stelle des Wassers ersetzen.

Der Übergang des anfänglich noch kolloidal in Lösung vorhandenen Gels (über die Lösung der Kolloide werde ich später ausführlicher berichten) zu einem Maschenwerk von Micellenverbänden mit eingeschlossenem und mit imbibiertem Wasser — also die Koagulation — ist graduell, und findet um so langsamer statt, je nachdem die Lösung verdünnter ist. Schließlich kann alles Wasser zwischen diesem Maschenwerk absorbiert und eingeschlossen sein, wie es z. B. bei der Kieselsäure, bei Eiweißsubstanzen u. s. w. vorkommt.

Dabei muß man jedoch noch in Betracht ziehen, daß der Gel, wie er sich ursprünglich aus der Lösung mit dem eingeschlossenen und dem micellaren Imbibitionswasser abscheidet, entweder anhydrisch oder ein chemisches Hydrat sein kann. So hat es sich aus meinen Versuchen als wahrscheinlich herausgestellt, daß die kolloidal abgeschiedene Magnesia ein Kolloid des Hydrats $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist.

So wie nun das Imbibitionsvermögen bei organischen Geweben verschieden ist, und sich auch mehr oder weniger ändert, wenn das Gewebe eintrocknet oder erhitzt wird, oder gelöste Substanzen absorbiert hat, so treten diese Änderungen bei den anorganischen Gels oder Niederschlagsmembranen nicht weniger stark hervor.

Eine Bedingung dieser eigentümlichen Absorption des Wassers (resp. Alkohol, Schwefelsäure, Essigsäure, Glycerin und andere Flüssigkeiten) ist natürlich diese: daß die Imbibitionsflüssigkeit die Substanz gänzlich durchdringt, so daß bei erneuter Imbibition des trocken gewordenen Gels die absorbierte Flüssigkeit nicht oberflächlich anhängt (wie bei gewissen hygroskopischen Substanzen), sondern daß der Micellenverband wieder gänzlich von der Flüssigkeit durchdrungen wird zu einer durchsichtigen Masse. Dabei ist

keine Rede von sichtbaren Poren, die sich mit der Flüssigkeit ausfüllen, sondern von micellaren Interstitien.

Organisierte Membranen halten bedeutende Mengen Wasser absorbiert,¹ oder können sie unter Aufquellung absorbieren.² Das gilt auch von den anorganischen. Wenn der Hydrogel von SiO_2 , nach Wasserverlust, schon ziemlich fest geworden ist, enthält er noch reichlich sein doppeltes Gewicht an Wasser ($\pm 8\text{H}_2\text{O}$ auf 1SiO_2).

Wie stark das micellare Imbibitionswasser von den organisierten Geweben festgehalten wird, haben Versuche gelehrt. Unter bedeutender Wärmeentwicklung quellen Weizenstärke (NÄGELI), Erbsenmehl (REINKE), trockenes Thalloma von Laminaria in Wasser auf. Dabei können hohe äußere Drucke überwunden werden. Umgekehrt, um das Wasser aus der gequollenen Masse wieder herauszupressen, muß ein steigender Druck ausgeübt werden, um so stärker, je nachdem die Masse wasserärmer wird.³

Dafs diese Erscheinungen der organisierten gelatinösen Membranen auch bei anorganischen Niederschlagsmembranen oder Gels in analoger Weise stattfinden, läßt sich aus meinen früheren Untersuchungen über die kolloidalen Oxyde und über die Absorptionsverbindungen ableiten.⁴ Aus dem Maschenwerk der Micellenverbände muß beim Eintrocknen die Entwässerung mit stetig abnehmender Geschwindigkeit und stetig abnehmender Konzentration der Gasphase (= Dampfspannung) stattfinden; ebenso muß die Wiederaufnahme des Wassers⁵ mit stetig abnehmender Geschwindigkeit und stetig zunehmender Konzentration der Gasphase stattfinden. Bei der Wiederaufnahme muß die Substanz die Flüssigkeit wieder gänzlich

¹ Nach NÄGELI enthalten gelatinöse Membranen von Nostaceen, Palmellaceen ihr doppeltes Gewicht an Wasser und noch mehr.

² Nach NÄGELI enthalten imbibierte Stärkemehlkörner 40—50 % ihres Gewichtes an Wasser.

³ NÄGELI teilt mit, dafs das Laub von Laminaria, wenn es ganz aufgequollen ist, zuerst unter schwachem Druck Wasser verliert; dafs der Druck jedoch fortwährend gesteigert werden muß und schon 16 Atm. beträgt, wenn der Wassergehalt auf 170 %, und 200 Atm. wenn der Gehalt auf 93 % gesunken ist.

⁴ Diese Zeitschr. (1893) 5, 467, und weiter: Ber. deutsch. chem. Ges. (1880) 13, 1467. Journ. pr. Chem. (1881) 23, 324 und 379. Rec. Chim. des Pays-Bas. (1888) 7, 1—119. Landwirtsch. Versuchsstation. 25, 69—136. Journ. pr. Chem. (1892) 46, 497.

⁵ Ich vermeide hier wie im folgenden die Ausdrücke Dehydratation und Rehydratation, um diese für chemische Hydrate zu reservieren.

in allen ihren Teilen aufnehmen, wenn auch die Quellung bedeutend verringert ist. Die Menge der micellaren und der aufsermicellaren Imbibitionsflüssigkeit, welche ursprünglich gebunden war oder nach Entwässerung wieder aufgenommen wird, und welche abhängig ist von der Dampfspannung der Flüssigkeit (= der Konzentration der Gasphase), muß in bedeutendem Maße auch noch abhängig sein von der Struktur des Maschenwerkes und von den Änderungen, die die Micellen durch Eintrocknen, Hitze, Absorption von anderen gelösten Substanzen (Säuren, Basen, Salzen u. s. w.) erfahren. Das alles hat sich nun auch im allgemeinen bei meinen letzten Untersuchungen bewährt,¹ und damit ist die große Differenz dieser Prozesse mit dem Prozesse der umkehrbaren Dehydratation und Rehydratation der chemischen Hydrate noch deutlicher, als bei meinen früheren Untersuchungen ans Licht getreten. Jedoch es fehlte noch eine ausführliche, schrittgemäße Untersuchung über die Entwässerung und Wiederaufnahme des Wassers durch einen Hydrogel bei einer bestimmten Temperatur, um daraus eine Isotherme für den Gang der Entwässerung und der Wiederaufnahme des Wassers in dessen Abhängigkeit von der Konzentration der Gasphase genau konstruieren zu können. Ich habe diese jetzt für SiO_2 bei 15° ausgeführt. Auf die Mitteilung der Resultate lasse ich die allgemeinen theoretischen Betrachtungen folgen, die sich daran anknüpfen lassen.²

Für die Kieselsäure hatte ich (im Jahre 1888) einzelne Bestimmungen gemacht für drei Isothermen bei 15° , 48° und 100° .³

¹ Einen Anfang damit machte ich schon beim Hydrogel des Kupferoxyds. Siehe *Diese Zeitschr.* (1893) 5, 471 die beiden Isothermen (bei 15°) für Entwässerung und Wiederaufnahme von Wasser in Fig. 1. Eine vorläufige Mitteilung über die Isotherme der Kieselsäure gab ich in der Sitzung der Königl. Akad. d. Wissensch. zu Amsterdam vom 26. Nov. 1892.

² Ich mache darauf aufmerksam, daß auch TAMMANN, ohne von meinen früheren Arbeiten Kenntnis erhalten zu haben, sich geäußert hat wie folgt: „Für diese hydratischen Stoffe (Niederschlagsmembranen) ist es, wie z. B. für Kieselsäurehydrat, wahrscheinlich, daß die Kurven ihrer Dampfspannungen nach dem Wassergehalt des Hydrats hier durch eine stetig gekrümmte Linie, ohne Sprünge, wie bei gewissen Salzhydraten, dargestellt werden. Man darf ferner annehmen, daß durch das Imbibitionswasser, das kolloïdale Stoffe (zu denen die Niederschlagsmembranen gehören) aufnehmen, die Dampfspannung einer solchen hydratischen Niederschlagsmembrane gleich der des reinen Wassers werden kann.“ (*Zeitschr. phys. Chem.* [1893] 10, 263.)

³ *Rec. trav. Chim. Pays-Bas.* (1888) 7, 72.

Wassergehalt der Kieselsäure aus alkalischer Lösung abgeschieden und bei 100° getrocknet.			
	Im mit Wasser- dampf ge- sättigten Raum	Im Raum für $\pm \frac{3}{4}$ gesättigt	Im trockenen Luftstrom
	Mol. H ₂ O	Mol. H ₂ O	Mol. H ₂ O
Bei 15°	4.3	1.45	0.26
„ 48°	1.57	0.33	0.23
„ 100°	0.37	0.2	0.14

Sie ergeben deutlich die Abhängigkeit des Wassergehaltes von T (Temperatur) und C (Konzentration der Gasphase), jedoch eine Bestimmung einer viel größeren Zahl von Gleichgewichtspunkten ist nötig, um zu untersuchen: 1. ob der Gang der Entwässerung eine kontinuierlich veränderliche ist, 2. ob dabei Sprünge oder wenigstens Unregelmäßigkeiten vorkommen, die über die Art, wie das Wasser gebunden ist, einigen Aufschluss geben, und 3. ob der Prozess ganz oder nur teilweise umkehrbar ist.

Dafs diese Untersuchung sehr lange gedauert hat, ist begreiflich, denn die Gleichgewichtszustände werden nur nach Tagen oder Wochen erreicht.

Im Anfange zeigten sich soviel Unregelmäßigkeiten und von einander abweichende Resultate, dafs die Erscheinungen unentwirrbar schienen.

Da jedoch wiederholt für eine und dieselbe Menge Kieselsäure eine regelmässige Kurve (*p. c.*) erhalten wurde, so schien es angemessen, den Ursachen der Störungen nachzuspüren. Es ergab sich nach längerer Zeit, dafs die bedeutendsten Faktoren, die mitspielen, die folgenden sind:

1. Die Verschiedenheit im micellaren Bau, nachdem der Gel aus einer konzentrierten alkalischen SiO₂-Lösung durch eine Säure momentan abgeschieden war, oder aus einer verdünnten nach Verlauf einiger Zeit.

2. Die Modifikation, die der Gel durch die Zeit erfährt in der Frist von ein oder zwei Jahren.

3. Der Einfluß der Geschwindigkeit der Entwässerung auf den Gang derselben ausgeübt.

4. Gewisse Nachwirkungen (Hysteresen) bei der Ent- und Wiederwässerung.

5. Eine innere Umsetzung (Umschlag) an einem gewissen Punkte der Entwässerung, welche für den weiteren Lauf der Entwässerung und der Wiederwässerung bestimmend und welche von den unter 1, 2, 3, 4 genannten Einflüssen abhängig ist.

Erst nachdem diese Einflüsse und Erscheinungen, namentlich die drei letzten, sich herausgestellt hatten und ihnen quantitativ nachgespürt war, gelang es, die Regelmäßigkeiten des Prozesses zu entdecken und fast alle Beobachtungen, wenn nicht theoretisch zu deuten, doch unter bestimmte Gesichtspunkte zusammenzufassen.

§ II. **Bereitung der Versuchs-Substanz. Bestimmungsmethoden.**

Da es wahrscheinlich war, daß die Konzentration der Lösung, aus welcher der Hydrogel sich abschied, auf die Molarkonstitution Einfluß hatte, wie ich das früher bei der Alaunerde u. s. w. beobachtet habe, so bereitete ich den Hydrogel aus Lösungen verschiedener Konzentration. Das Wasser der verdünnten Salzsäure wurde dabei mit in Rechnung gezogen.

	% Gehalt an SiO_2	Auf 1 Mol. SiO_2	
A_7	7	35 Mol. H_2O	Die verschiedenen Gels werden angedeutet durch das Zeichen A_7 u. s. w. Die Zahlen 7, 5, 3, 1 geben den Prozentgehalt an SiO_2 der Lösung an, aus welcher sie abgeschieden ist.
A_5	5	63 " "	
A_3	3	108 " "	
A_1	1	331 " "	

Die bezeichnete Menge sehr verdünnter Salzsäure (im geringen Überschufs) wurde auf einmal unter raschem Umrühren zugemischt, und darauf einzelne Tropfen Ammoniak (ausgenommen bei A_7), so lange die Reaktion noch schwach sauer blieb. A_7 koagulierte schon beim Zumischen in den Bahnen des Rührers in dicken körnigen Stücken. A_5 fing gleich an zu opalisieren und war innerhalb einer Minute gleichmäßig und steif koaguliert. A_3 koagulierte zu einem weicheeren Coagulum und brauchte dafür eine längere Zeit ($\pm \frac{1}{4}$ Stunde). A_1 zeigte nach kurzer Zeit eine schwache Opalisation, die allmählich stärker wurde; die Koagulation zu einer sehr weichen Masse war nach einigen Stunden beendet.

Die körnigen Stücke von A_7 und der glashelle Klump von A_5 , wie auch von A_3 und A_1 wurden mit Wasser in einem Mörser ver-

rieben und mit sehr großen Mengen Wasser per decantationem ausgewaschen, bis die Chlorreaktion verschwand. Da der Gel nicht allein Wasser, sondern auch das Alkalichlorür absorbiert hält,¹ dauert das Auswaschen lange. Die Flocken wurden auf ein über einen Holzrahmen ausgespanntes Kolatorium gebracht und abtropfen gelassen.

Um das Gleichgewicht des Gels mit verschiedenen Konzentrationen der Gasphase zu erhalten, wurde er über Schwefelsäure von verschiedener Verdünnung² (dessen Dampfspannung bekannt war) in einen dunklen Schrank gestellt und zwar bei soviel als möglich konstanter Temperatur. Eine Prüfung dieser Methode durch einige unmittelbare Dampfspannungsbestimmungen von Gels bekannter Zusammensetzung fiel befriedigend aus (siehe darüber ausführlich unten: Anhang I).

Vor der Besprechung der Beobachtungsergebnisse ist es nötig, den Wert der Bestimmungen und die erreichte Genauigkeit zu kritisieren.

Erstens war es die Frage, ob der Zustand des Gels, was den Grad der Verteilung (Klumpen, Körner, feines Pulver) anbetrifft, für das Gleichgewicht gleichgültig war. Aus vielen vergleichenden Reihenbeobachtungen mit demselben Hydrogel, als ein Klump, als kleinere Körner, als feingeriebenes Pulver, ergab es sich, daß alle denselben Wassergehalt bei derselben Gasphasenkonzentration erreichen, sei es bei der Entwässerung, sei es bei der Zurückwässerung. Ja selbst die für die Erreichung des Gleichgewichtes verbrauchte Zeit war nicht bedeutend verschieden. Die Zahlen findet man unten im Anhang II.

Zweitens war es die Frage, ob die kleinen Temperaturwechsel von 1—2°, welche in den langen Zeiträumen der Versuche stattfanden — namentlich die höheren Sommertemperaturen bis 21° — nicht zu störend auf die Resultate einwirkten, wenn die Zunahme oder Abnahme der Dampfspannung für verdünnte Schwefelsäure und für den Hydrogel nicht genügend gleichen Schritt halten, falls die Zunahme oder Abnahme einige Grade Celsius beträgt. Eine Untersuchung ergab, daß allerdings eine Differenz von 0.1 H₂O durch eine Zunahme der Temperatur von 15—22° stattfinden kann. Eine

¹ Siehe meine Abhandlung über die Absorption von Säuren, Basen, Salzen durch kolloidale Kieselsäure, Zinnsäure, Mangandioxyd u. s. w. (*Journ. prakt. Chem.* [1881] **23**, 324—349 und 374—395.)

² Siehe hinten Anhang I.

Temperatur über $18\frac{1}{2}^{\circ}$ ist bei den Bestimmungen eine Ausnahme gewesen. Bei den Winterbeobachtungen wurde dafür gesorgt, daß die Temperatur nicht unter 13° sank (siehe ausführlich darüber unten im Anhang III).

Drittens war es die Frage, ob das Erreichen eines Gleichgewichtes überhaupt wohl möglich wäre, erstens weil die dafür nötige Zeit zu groß (vielleicht unendlich groß) ist und zweitens (was noch bedenklicher wäre) weil in dieser langen Zeit die Modifikation des Gels, welche eine Abschwächung ihres Bindungsvermögens hervorbringt, zu bedeutend wird. Die Untersuchung hat gelehrt, daß bei der langsamen Entwässerung des frischen Gels — unter Abnahme des Druckes jedesmal um ± 1 mm — das Gleichgewicht annähernd in einigen Tagen erreicht wird. Ich verstehe darunter, daß der Wasserverlust, der bei allen Versuchen unter konstanter Dampfspannung stetig abnimmt, sich bis ± 0.01 Mol. H_2O in einem Tage erniedrigt hat. Diese Menge entsprach in den Versuchen gewöhnlich einem Milligramm. Der wöchentlich oder monatlich bestimmte Verlust nimmt dann weiter fortwährend ab und wird verschwindend klein nach Verlauf von 1—2 Jahren.

Dadurch verliert der Gel im ganzen noch $0.3—0.55$ Mol. H_2O , worüber unten (Abschnitt VI d und Tabelle X—XII).

Dagegen wenn bei der Entwässerung ein Gehalt von $\pm 1H_2O$ erreicht ist, dann kann bei der weiteren Entwässerung des Gels, ebenso bei der Wiederaufnahme von Wasser und ebenso bei der erneuerten Entwässerung in verhältnismäßig kürzerer Zeit (d. h. in einem oder wenigen Tagen) Gleichgewicht erhalten werden. Es hat sich als erwünscht herausgestellt, um für denjenigen Teil der Entwässerungskurve (p, c), der dem Umschlag vorhergeht, ein nur annäherndes Gleichgewicht zu erreichen (annähernd nach der obigen Definition). Doch ist auch eine Reihe Bestimmungen gemacht, wobei der Gel während einer langen Zeit einem konstanten Dampfdruck ausgesetzt wurde (Figg. 12, 13, 14). Zur Abkürzung benutze ich im weiteren die folgenden Zeichen:

Der Pfeil \downarrow deutet immer Entwässerung an.

Der Pfeil \uparrow deutet immer Wiederwässerung an.

A gilt für den Gel, bevor er über H_2SO_4 entwässert ist

In Übereinstimmung damit sind die Pfeilspitzen gerichtet, welche die Versuchspunkte auf den Kurven andeuten: Wenn ein Punkt der Entwässerung bei der Wiederwässerung aufs neue erreicht wird, gilt das Zeichen \times ; wenn ein Punkt zwei- oder dreimal erreicht ist bei Wiederholung des ganzen Prozesses, werden zwei oder drei Pfeilspitzen gezeichnet.

Z gilt für den Gel, nachdem er über H_2SO_4 entwässert ist; $Z\uparrow$ bedeutet also die Wiederwässerung, $Z\downarrow$ die Wiederentwässerung.

Die Zeichen A und Z gelten sowohl für den Gel selbst als für die Kurven; im letzten Fall mit einem Pfeil.

In der Entwässerungskurve A werden drei Teile unterschieden: $A\beta\downarrow$ vor dem Umschlag, $A\alpha\beta\downarrow$ und $A\alpha\downarrow$ nach demselben.

Wenn eine Entwässerung oder Wiederwässerung teilweise, also zwischen zwei Wasserdampfspannungen stattfindet, wird das bei den Pfeilchen angedeutet; z. B. bedeuten

$$\begin{array}{cc} 10 & 10 \\ \downarrow & \uparrow \\ 6 & 6 \end{array}$$

eine Entwässerung und eine Wiederwässerung zwischen einem Druck von 10 und 6 mm, respekt. zwischen 6 und 10 mm.

Die folgenden Abkürzungen möge der Leser noch genehmigen:

Ein hoher oder niedriger Umschlag bedeutet, daß der Umschlag bei höherem Druck (z. B. bei 10 mm) oder bei niedrigerem Druck (z. B. bei 4 mm) stattfindet.

Wenn von einem Gel erwähnt wird, daß er eine höhere oder eine niedrigere $A\alpha$ hat, bedeutet dies, daß der Wassergehalt in den Punkten dieses Kurventeils $A\alpha$ im Vergleich mit anderen Gels höhere oder niedrigere Werte hat.

Im ganzen sind wohl 90 Beobachtungsreihen mit 32 Substanzen verschiedener Bereitung und verschiedenen Alters gemacht worden (s. Tabelle I).

Die Differenz zwischen zwei auf einander folgenden Konzentrationen der Gasphase (= Dampfdruck) bei den Versuchen betrug gewöhnlich ± 1 mm; jedoch in der Nähe des Umschlagspunktes und auf dem Kurventeil $\alpha\beta$ betrug die Differenz oft nur 0.3—0.2 mm.

Fig. 1 enthält die Kurven $A_1\downarrow$, $Z_1\uparrow$ und $Z_1\downarrow$ für einen Gel A_1 (frisch); Fig. 2 außerdem noch für einen Gel A_7 (alt) die Kurven $A_7\downarrow$, $Z_7\uparrow$ und $Z_7\downarrow$.

§ III. Allgemeiner Gang der Entwässerung und Wiederwässerung.

a) Äußere Erscheinungen.

Der Gel ist dem flüssigen Zustande noch um so näher, je nachdem er aus einer verdünnteren Flüssigkeit als ein Maschenwerk abgeschieden ist, und schließt dann eine unbestimmt große Menge Wasser ein. So schloß bei A_1 1 Mol. SiO_2 330 Mol. H_2O ein. Doch auch, nachdem das Koagulum mechanisch in Flocken verteilt und mit Wasser zerrieben ist, hält es noch eine sehr große Menge Wasser zurück, um so mehr, je nachdem es aus einer verdünnteren Flüssigkeit entstanden ist, z. B.:

Ursprüngliches Koagulum	Auf 1 Mol. SiO_2	
	I. Mol. H_2O 63	II. Mol. H_2O 331
Nachdem es verteilt, ausgewaschen und einige Zeit auf dem Kolatorium zum Abtropfen gestanden hatte und von dem Tuch genommen worden	50	120 bis 90 in verschiedenen Bereitungen.

Sehr merkwürdig ist es nun — und der halbflüssige Zustand des ganzen wird dadurch bewiesen — daß Flocken wieder zu einem Klumpen zusammenfließen, welcher aufs neue einen Zusammenhang erhält und nach einiger Zeit wieder durchsichtig wird wie ein Glas — bei einem Gehalt von ± 120 bis 50 Mol. H_2O .

Ist das Koagulum schon von Anfang sehr steif, weil es sich aus einer konzentrierten Lösung abgeschieden hat, wie A_7 :

Ursprünglich 35 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2 ,
nach Verteilen, Abwaschen, Abtropfen . 22⁷ Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2 .

dann fließen die durch mechanische Verteilung erhaltenen Flocken nicht mehr zusammen, sondern bleiben eine körnige Masse.

Der Zusammenhang des Koagulums vergrößert sich und das Wasser muß mit größerer Kraft ausgepresst werden, je nachdem der Wassergehalt durch langsame Verdampfung abnimmt (S. 236). Diese Eigenschaft stimmt damit überein, daß die letzten Teile Wasser aus dem Gel nur bei höherer Hitze ausgetrieben werden. Wird der Gel A_1 zwischen unglasierten Porzellanplatten einmal ausgepresst unter einem Überdruck von etwa $\frac{1}{2}$ Atm., dann zerteilt er sich in kleinere abgeplattete Körner, die nach den Analysen (von verschiedenen Bereitungen) einen Gehalt von 19—20 Mol. H_2O enthalten.

Bei einem Gehalt von 40—30 Mol. H_2O läßt der Gel sich schon schneiden; bei ± 20 ist er schon ziemlich steif; bei ± 12 läßt er sich bereits fein reiben, doch hängt er dann noch am Glase an. Bei $\pm 10\text{H}_2\text{O}$ wird er schon bröcklich. Bei 8—7 H_2O sprangen einmal die Stücke elastisch aus einander, als er in einem Mörser zerkleinert wurde. Bei 6 H_2O ist er schon zu einem feinen und augenscheinlich trockenen Pulver zerreibbar. Alle Übergänge sind kontinuierlich.

Aus diesen Beobachtungen läßt sich nicht scharf nachweisen, wann bei der allmählichen Entwässerung das Kolloid kein flüssiges Wasser mehr gebunden hält, entweder in dem Maschenwerk eingeschlossen oder aufsermicellar gebunden, und wann nur festes Wasser anwesend ist. Der Übergang von flüssigem zu festem Wasser scheint ganz allmählich zu sein. Da jedoch (s. Anhang II) dieselbe Zusammensetzung erhalten wurde, gleichgültig ob der Gel noch einen Klumpen bildete oder in kleine Teile verteilt, ja sogar feingerieben war, so darf man annehmen, daß bei einem Gehalt von $\pm 6\text{H}_2\text{O}$ oder noch höher das lose eingeschlossene oder sehr schwach gebundene Wasser schon verschwunden und nur von stärker gebundenem (nur micellarem?) Wasser die Rede ist.

Der glashelle homogene Klump, wenn schrittweise entwässert, bekommt keine Risse und trocknet unter stetiger Abnahme des Volums zu einer harten homogenen Glassubstanz ein, die auch bei langsamer Erhitzung bis zum Glühen seine Form bewahrt.

Bei schnellerer Entwässerung oder wenn der Klump ursprünglich nicht gleichmäÙig zusammenhängend war, verteilt er sich oft in kleinere Stücke.

Auch bei der Wiederwässerung bewahrt er seine Form, sowohl nach Entwässerung bei 15° , als nach dem Glühen. Die Menge aufgenommenen Wassers ist dieselbe für einen Klump wie für kleine Körner und wie für feingeriebenes Pulver. Das erhellt aus der Tabelle im Anhang II.

Das alles spricht wohl dafür, daß das stark gebundene Wasser an den kleinsten Teilen (Molen oder Molekülen?) gebunden ist und also bei Wiederaufnahme die Substanz bis in diese kleinsten Teile wieder durchdringt, bezw. die micellaren Interstitien wieder ausfüllt. So kommt dann die wasserbindende Kraft nicht der Oberfläche der gröÙeren Teile, sondern den kleinsten Molen (den Micellen NÄGELI's) zu. Die Erscheinung ist keine Adsorption, sondern eine Absorption.

Schon früher habe ich gefunden, daß bei einer solchen Absorption das Verhältnis zwischen dem Wassergehalt des Gels (der Konzentration c_2) und der dabei gehörigen Konzentration der Gasphase (c_1), welche der beobachteten Dampfspannung entspricht, mit der Konzentration selbst sich ändert. In der Formel

$$\frac{\text{Konzentration Gel}}{\text{Konzentration Gasphase}} = \frac{c_2}{c_1} = k$$

ist der Koeffizient k also keine Konstante, sondern von der Konzentration selbst abhängig. Die Linie ($p. c$) ist keine gerade, die durch den Ursprung (den Nullpunkt von Druck und Gehalt) geht, sondern eine Kurve.

Eine wichtige äußere Erscheinung muß hier schon erörtert werden. Bei der Entwässerung, nach der auf S. 241 beschriebenen Methode ausgeführt (angenähertes Gleichgewicht), tritt, wenn der Gehalt bis zwischen 3 und $1.5\text{H}_2\text{O}$ und der Druck zwischen 10 und 4.5 mm erniedrigt ist, eine sichtbare Modifikation auf, schon oben als Umschlag erwähnt. Der Gehalt und der Druck, bei welchen diese Erscheinung stattfindet, hängt von der Bereitungsart des Gels, von dem Alter desselben, von der Geschwindigkeit der Entwässerung ab,¹ und zeigt außerdem noch eine gewisse Labilität (was beweist, daß noch andere Faktoren Einfluß üben). Der Gel fängt in einem gewissen Punkte an trübe zu werden, erst blau opalisierend und fluoreszierend, dann weiß mit Porzellanglanz, dann opakweiß (kreideweiß) ohne Glanz.

Von dem Anfangspunkte oder bisweilen von zwei oder mehreren Anfangspunkten breitet sich diese Trübung über das ganze Stück aus.

Die ganze Erscheinung ist am deutlichsten, wenn der Umschlag schon bei höherem Druck und Gehalt — z. B. $8.7\text{ mm} \pm 2.2\text{H}_2\text{O}$ — stattfindet und der fast horizontale Teil der Kurve am längsten ist (z. B. sich über $\pm 1\text{ Mol. H}_2\text{O}$ ausdehnt).

Der Gang der Entwässerung wird dabei geändert.

Die Kurve ($p. c$) (s. Fig. 1—5 zwischen den Punkten O und O_1) nähert sich einer horizontalen Linie über eine gewisse Strecke. Das Bindungsvermögen des Gels nimmt also stärker ab wie vor dem Umschlag. Bei weiterem Entwässern verschwindet allmählich die Trübung auf dieselbe Weise wie sie entstanden ist. Der Gel wird erst porzellanartig, dann blau-fluoreszierend, dann allmählich wieder glashell und homogen, und bleibt so bis zur gänzlichen Entwässerung.

Auch wenn der Gel nach dem Umschlag sogleich wieder höheren Wasserdampfspannungen ausgesetzt wird und wieder Wasser aufnimmt, wird er allmählich homogen und glashell.

Diese Umsetzungen lassen sich wiederholen. Der Gel erfährt also eine besondere Modifikation, die unter gewissen Bedingungen (wie wir unten sehen werden) umkehrbar ist. Der Gehalt und die

¹ Siehe unten Abschnitt VI.

Dampfspannung, wobei dieser Umschlag stattfindet, hängt (wie oben gesagt) von der Bereitungsweise des Gels, von der Geschwindigkeit der Entwässerung, vom Alter des Gels u. s. w. ab. Darum ist es sehr merkwürdig, daß die Bestimmungen aller Kurven (p, c) ergeben haben, daß die Lage des Umschlagspunktes für den weiteren Lauf der Entwässerungskurve und für den Lauf der Wiederwässerungskurve und der Wiederentwässerungskurve bestimmend ist.

b) Die Verdampfungsgeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit, womit das Wasser aus dem Gel verdampft, wenn er einer niederen Dampfspannung ausgesetzt wird, muß über die Stärke der Bindung bei jedem Gehalt einigen Aufschluß ergeben.

Freies Wasser verdampft bei einer konstanten Temperatur und bei einem konstanten Wasserdruck (niedriger als der Druck des gesättigten Wasserdampfes) mit konstanter Geschwindigkeit.

Dasselbe gilt von festen chemischen Hydraten (Säuren, Salzen, Oxyden), worauf MÜLLER-ERZBACH bekanntlich seine Methode gegründet hat, um der Zahl der Hydrate eines Salzes oder Oxydes nachzuspüren.

So lange noch Teile eines höheren Hydrats, dessen Dissoziation unter einem konstant gehaltenen Druck stattfindet, anwesend sind, so lange ist die Geschwindigkeit der Dissoziation konstant; denn in einem beschränkten Raume werden in gleichen Zeiten gleiche Mengen Wasser entbunden. Sobald jedoch das höhere Hydrat ganz zersetzt ist und die Dissoziation eines niederen Hydrats anfängt, ist die Geschwindigkeit eine andere geworden, und hält sich wieder konstant, bis auch dieses Hydrat zersetzt ist.

Bei der Verdampfung von aufsermicellar- und micellar-gebundenem — und im allgemeinen von absorbiertem — Wasser muß eine stetig abnehmende Geschwindigkeit erwartet werden, wobei an gewissen Punkten Verstärkungen oder Abschwächungen der Geschwindigkeit nicht ausgeschlossen sind, wenn Modifikationen im Bau des Gels stattfinden.

Ich untersuchte den Gang der Verdampfungsgeschwindigkeit des Gels: erstens stündlich über konzentrierter Schwefelsäure, zweitens täglich über verdünnter Schwefelsäure, deren Dampfspannung 12.2, 11.6, 10.6, 10.0, 8.1 mm betrug; auch in der Zimmerluft, deren Dampfspannung ungefähr 9 mm war. Die absolute Geschwindigkeit ist natürlich bei konstanter Temperatur abhängig von der Größe

des Luftraumes im Exsiccator, von der Oberfläche der Wasser aufnehmenden Flüssigkeit und von dem Grad der Verteilung der Substanz.

Da diese Umstände bei einem und demselben Versuch konstant sind, bleibt nur die Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit von der Dampfspannungsdifferenz zwischen der Substanz und der Schwefelsäure (oder der Luft) als Veränderliche übrig und kann diese in relativen Zahlen ausgedrückt werden.

Die Menge Wasser, die im Anfange des Versuches aus den wenigstens 30 Mol. H_2O enthaltenden Gels verdampfte und ziemlich konstant war, machte ich zur Einheit der Geschwindigkeit und drückte die weitere Abnahme in dieser Einheit aus.

Die Zahlen sind zusammengestellt in Tabelle II, auch dienen dazu Tabelle III und IV. Sie sind blofs geeignet, um den Gang für jeden Druck¹ in grofsen Zügen zu illustrieren.

Auch aus diesen Versuchen erhellt deutlich, dafs das Wasser, von dem über ± 25 Mol. im Gel vorhanden sind, zuerst mit fast konstanter Geschwindigkeit verdampft. Diese war der Verdampfungsgeschwindigkeit des freien Wassers unter denselben Umständen ungefähr gleich, wie z. B. aus den folgenden Tabellen erhellt.

Konstanter Druck 10^6 mm.

Gewicht beim Anfang	Im Mittel (*) Verlust pro Tag	Zahl der Tage	Gehalt Mol. H_2O (**)
3.8 g Hydrogel A_1 Klump (No. 1)	248 mg	5	von 51^2 abnehmend bis 26^5
3 g Wasser	240 mg	5	
2.2 g Hydrogel A_1 Klump (No. 10)	± 215 mg	3	von 35 abnehmend bis 25

(*) Die Schwankungen pro Tag betrugen nur einige Milligramm über oder unter dem Mittel.

(**) Diese Spalte giebt an, wieviel der Wassergehalt bei dieser Verdampfung abnahm; also z. B. von $51^2 H_2O$ bis zu $26^5 H_2O$.

¹ Der Ausdruck „Spannungsdifferenz von 12.6 abnehmend bis 0,00 mm“ in Tabelle II vorkommend, bedeutet, dafs im Anfange der Gel eine Dampfspannung besafs, die derjenigen des Wassers gleich war, indem die Dampfspannung des Wassers (bei 15^0) 12.67 mm beträgt und die der Schwefelsäure 0.0 mm. So z. B. ist im Anfang die Differenz 12.67 mm, welche bis Null sinkt, wenn der Gel bis auf 0.2 H_2O entwässert ist.

Konstanter Druck 11⁶ mm.

Gewicht beim Anfang	Im Mittel Verlust pro Tag	Zahl der Tage	Gehalt Mol. H ₂ O
2.5 g Hydrogel A ₁ (No. 9)	± 76 mg	6	von 36 abnehmend bis 28

Konstanter Druck ± 9 mm (Zimmerluft).

Gewicht beim Anfang	Im Mittel Verlust pro Tag	Zahl der Tage	Gehalt Mol. H ₂ O
10.7 g Hydrogel A ₁ Klump (No. 42)	± 1416 mg (*)	4	von 43 abnehmend bis 18

(*) Die Schwankungen pro Tag betrugen nur einige Millimeter über oder unter dem Mittel.

Dieses bei konstanter Temperatur und Druck mit konstanter Geschwindigkeit verdampfende Wasser darf ohne Zweifel für in dem Maschenwerk des Gewebes eingeschlossenes Wasser gehalten werden, dessen Bindung verschwindend schwach ist. Dafs bei der weiteren Entwässerung allmählich die Geschwindigkeit abnimmt, beweist wohl, dafs eine zunehmend stärkere Bindung schon stattfindet für das aufsermicellare Wasser. Unter einem Gehalt von 30—25 Mol. H₂O wird die Verzögerung schon sehr deutlich bei kleineren Druckdifferenzen. Die Abnahme der Geschwindigkeit setzt sich kontinuierlich fort, bis das Gleichgewicht mit der Dampfphase eingetreten ist.

Es läfst sich aus den Zahlen der Tabelle ableiten, dafs die Geschwindigkeit, wenn sie bei einem Gehalt von $\pm 25\text{H}_2\text{O} = 1$ gesetzt wird, bei dem Gehalt von etwa $\pm 8\text{H}_2\text{O}$ auf $\pm \frac{1}{2}$ gesunken ist. Unter einem Druck von 8 mm war die Geschwindigkeit bei dem Gehalt von $\pm 3\text{H}_2\text{O}$ auf $\pm \frac{1}{4}$ gesunken.

Derselbe Gang in der Geschwindigkeitsabnahme ist bei den hunderten Gleichgewichtsbestimmungen bei der Konstruktion der vielen Kurven (*p. c*) beobachtet.

Selbstverständlich sind diese Verhältnisse ziemlich rohe Durchschnittszahlen. Wenn jedoch eine Modifikation, wie am Umschlagspunkte, stattfindet, so nimmt die Geschwindigkeit der Wasserabnahme wieder zu, was eine stärkere Abschwächung des Bindungsvermögens anzeigt.

Außerdem sind auf den Kurventeilen $A\alpha\beta$ und $Z\beta$ Geschwindigkeitsänderungen beobachtet, die besser an den betreffenden Stellen zu erörtern sind.

Wichtig ist noch die Frage, ob die Geschwindigkeit der Ab-

nahme und der Aufnahme des Wassers stark differiert, je nachdem der Gel einen einzelnen Klump bildet, oder kleine Körner oder ein Pulver (das letzte gilt natürlich nur für Gehalte unter $7\text{H}_2\text{O}$).

Der Unterschied ist gering, sowohl bei der Entwässerung als bei der Wiederwässerung (siehe Anhang II).

Aus dem Obigen läßt sich also schließen, daß die Substanz in einem Zustande ist, die noch nicht weit von dem flüssigen abliegt.

Die Wasserteile haben im Gel eine so große Beweglichkeit, daß der Einfluß der größeren Oberfläche bei Pulver oder bei Körnern im Verhältnis zu einem ganzen Stück als sehr untergeordnet bezeichnet werden darf. Doch erlauben die Geschwindigkeitsbestimmungen nicht Grenzen zwischen eingeschlossenem und micellar-gebundenem Wasser anzunehmen. Das Band nimmt graduell zu bei \downarrow und ab bei \uparrow .

§ IV. Die Kurven (p, c)

bei 15° von $A\downarrow$, $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$.

Der Lauf dieser Kurven (p, c)¹ ist verschieden nach der Bereitungsart, nach dem Entwässerungsgang, nach den durch die Zeit bewirkten Modifikationen — und daher auch nach dem Umschlagspunkte.

Zur Orientierung und um die verschiedenen Einflüsse am besten ins Licht treten zu lassen, betrachte ich erst die Kurven, welche zu dem frisch bereiteten Gel A_1 gehören. Er wurde vom Kolatorium genommen mit einem Gehalt von $\pm 100\text{H}_2\text{O}$ und sogleich entweder unberührt oder ausgepresst zwischen porösen Porzellanplatten allmählich entwässert. Beim langsamsten Gang der Entwässerung wurde diese angefangen bei $\text{H}_2\text{SO}_4.90\text{H}_2\text{O}$ ($\pm 12.5\text{ mm}$) oder über $\text{H}_2\text{SO}_4.74\text{H}_2\text{O}$ ($+12.2\text{ mm}$), und dann auffolgend über stärkeren Säuren von der Dampfspannung 10^6 , 10 , 9^4 , 9^1 , 8^7 , 8^1 , 7^3 , 6^9 , 6^{66} , 6.4^5 , 6.2 , 5.8 , 5^6 , 5^2 , 4^9 , 4^6 , 4^{26} , 3^{45} , 2^9 , 1.8^5 , 0.8 mm , schließlich über konz. Schwefelsäure. Bei einem schnelleren Gang wurde die Entwässerung des Gels angefangen über einer stärkeren Schwefelsäure, z. B. von 10^6 oder 10 mm u. s. w. Dampfspannung. Je geringer die Dampfspannung der Schwefelsäure beim Anfange, um so schneller die Entwässerung. Tabelle V macht den Gang der Bestimmungen deutlich. Wenn alle Fehler in der Bestimmung des Dampfdruckes

¹ Verhältnisse zwischen p (Dampfdruck) und c (Konzentration des Gels = Wassergehalt).

und des Wasserverlustes in Betracht gezogen werden,¹ dann darf die Genauigkeit der Bestimmung des Wassergehaltes im Gel nicht höher angeschlagen werden, als:

± 0.02	H_2O bei einem Wassergehalt von $0.2-1.5 H_2O$
± 0.05	" " " " " " 2-3 "
$\pm 0.1-0.2$	" " " " " " 3-6 "

Die Zeit, die $A\downarrow$ in Anspruch nahm, betrug 4—2 Monate, je nachdem mit einem Druck zwischen $\pm 12^4$ und 10^6 mm angefangen ist. Fig. 1—5 geben die Kurven für die frischen Gels A_1 (Nr. 7, 8, 9, 19, 21), deren Umschlag zwischen 6.0 und 4.9 mm stattgefunden hat.

a) Entwässerung.

Die Kurve $A\downarrow$. Die Kurve $A_1\downarrow$ (Fig. 1—4) zeigt zwei gleichmäßig verlaufende Stücke, die ich β und α nenne, und einen mit geringer Neigung verlaufenden Teil dazwischen, den ich $\alpha\beta$ nenne. Der Punkt O ist der schon erwähnte Umschlagspunkt. Sie besteht also aus wenigstens zwei Kurven.

Die Kurve $A_1\downarrow\beta$ (Fig. 1). Die Punkte geben die Zusammensetzung des Gels an, wenn das Gleichgewicht annähernd erreicht war, d. h. wenn der Wasserverlust nach einigen Tagen so gering geworden ist, daß er in einer Woche unter $0.1 H_2O$ gesunken ist, und dann allmählich so gering wird, daß er nach Monaten im ganzen nur noch $0.3-0.5$ beträgt (siehe oben S. 241).²

Die angenäherten Gleichgewichtszahlen auf der Kurve $A\beta\downarrow$ sind also unter sich vergleichbar. Überdies hat es sich herausgestellt, daß dieser Gang der Entwässerung auf $A\beta\downarrow$ erwünscht war, um dem weiteren Verlauf des Entwässerungsprozesses nachzuspüren. Was geschieht, wenn die Aussetzung des Gels bei einem konstanten Druck (auf der Kurve $A\beta\downarrow$) während einer langen Zeit fortgesetzt wird, soll im Abschnitt VI d behandelt werden.

Bei einem Druck von ungefähr 12.5 mm ($H_2SO_4 \cdot 90 H_2O$) gelang es nicht Zahlen zu bekommen, die mit denen bei 12.2 mm viel

¹ Die Mengen wurden so groß genommen, daß ein Milligramm einen Verlust von $\pm 0.01 H_2O$ entsprach. Ein Fehler von $\pm 1-2$ Milligramm in der SiO_2 -Bestimmung beeinflusste den gefundenen Wassergehalt um $\pm 0.02-0.04 H_2O$, wenn dieser einen Betrag von 3 Mol. hatte.

² Die also erhaltene Zusammensetzung ist bei dieser Bedingung (d. h. daß die Entwässerung so weit fortgeschritten ist) in verschiedenen Versuchen noch immer schwankend bis zu einem Betrage von ± 0.2 bis $\pm 0.1 H_2O$, dann bei niederen Drucken allmählich geringer.

differierten. Die Verdampfung fand zu langsam¹ statt. Obgleich die Verdampfungsgeschwindigkeit (s. S. 248) zwischen dem Gehalt von ± 25 und $\pm 8\text{H}_2\text{O}$ auf die Hälfte sinkt und also das Imbibitionswasser schon etwas stärker gebunden wird und die Dampfspannung also abnehmen muß, ist diese Verminderung doch noch sehr gering. Bei einem Druck von 12^2 und 11^6 mm wurden schon bessere Zahlen erhalten, obgleich eine lange Aussetzung nötig war, um angenähertes Gleichgewicht zu erhalten. Deshalb ist die höchste Dampfspannung, wofür ich die Entwässerungszahlen von $A_1\beta\downarrow$ mitteile, die von 12^2 mm, und fangen diese Kurven bei diesem Druck an.

Wenn nun die Entwässerung bei derselben Dampfspannung angefangen und bei stetig abnehmenden Drucken fortgesetzt wird, dann hat sich herausgestellt, daß die erhaltenen Werte in einer großen Zahl von Bestimmungen (Tabelle V):

- Von A_1 entweder frisch oder einige Monate, 1 Jahr, 2 Jahr und $3\frac{1}{2}$ Jahr alt;
- von A_3 frisch und 9 Monate alt;
- von A_5 und A_7 frisch und 1 Jahr alt

nur wenig von einander unterschieden sind, so daß daraus eine einzelne Kurve konstruiert werden kann. Wie weit jedoch die Kurve $A\downarrow\beta$ sich in allen diesen Fällen fortsetzt, hängt eben davon ab, bei welchem Druck und Gehalt der Umschlag stattfindet (Punkt O).

Je nachdem der Entwässerungsgang ein schnellerer gewesen ist, sind die erhaltenen Wasserwerte kleiner (bei gleichem Druck), so daß die Kurve $A\downarrow\beta$ umsomehr in der Figur nach links zurückweicht (Fig. 7, 8). Jedoch dieses Verhalten wird erst unten (§ VI d) näher betrachtet. Ich beschränke mich jetzt auf eine langsame Entwässerung — von 12^5 — 11^6 mm anfangend — wenn der Druck von Millimeter zu Millimeter fällt und das Gleichgewicht in der auf S. 241 angegebenen Grenze annähernd erreicht ist. Man betrachte also den Kurventeil $A\beta\downarrow$ in Fig. 1—5 und die zweite und dritte Spalte auf Tabelle V, in welcher die Wassergehalte bei abnehmenden Drucken (von 12^2 — 11^6 mm an) bis zu einem Umschlag bei 4.9 mm zusammengestellt sind. Die Kurve hat einen stetigen Verlauf. Zuerst ist die Krümmung sehr gering. Zwischen dem Druck von etwa 10.6 mm und dem Punkte O nimmt sie zu. Würde die Kurve bei O ver-

¹ Geprefste Körner mit $19\text{H}_2\text{O}$ (initial) brauchten 71 Tage, bevor der wöchentliche Verlust unter 0.1 gesunken war und verloren dann bei 12^2 mm in einigen Tagen nicht viel mehr (0.1 — $0.2\text{H}_2\text{O}$). Ein Klump gab denselben Erfolg. Ein Gel A_5 (1 Jahr alt) ergab $6.7\text{H}_2\text{O}$. Der Gel A_7 ergab $7.1\text{H}_2\text{O}$.

längert, dann würde sie etwa bei $1.3-1\text{H}_2\text{O}$ den Druck Null erreichen.

Wiederwässerung des Gels von $A\beta\downarrow$ aus. Von jedem Punkte dieses Kurventeiles ausgehend, wird nur eine geringe Menge Wasser bei höheren Spannungen (bis zu 12.67 mm) wieder aufgenommen; nicht mehr wie $0.2-0.3\text{H}_2\text{O}$. Die Aufnahme erfolgt sehr schnell, ebenso die Wiederabgabe bei fallendem Drucke. Beim Druck des Ausgangspunktes kommt man wieder auf denselben Punkt zurück. Die Wirkung ist also umkehrbar.

Einige dieser Kurven sind in Fig. 1 konstruiert;¹ ich nenne sie $A\uparrow\gamma$.

Es folgt daraus, daß die Entwässerung auf $A_1\beta$ nicht umkehrbar ist; der Gel kann das verlorene Wasser nicht wieder aufnehmen. Er muß in jedem Punkte der Kurve eine bleibende Modifikation erfahren haben.

Die kleine Menge Wasser, die er noch vermag aufzunehmen, ist sehr schwach gebunden.

Es geht also durch den Wasserverlust, bei jeder Erniedrigung des Druckes, das Imbibitionsvermögen für eben diese Menge Wasser fast ganz verloren. Der flüssig-feste Gel trennt sich von diesem Wasser und wird dementsprechend fester.

Der Umschlag und die Kurve $A_1\alpha\beta\downarrow$.

Bei A_1 (frisch) fand der Umschlag in verschiedenen Versuchen statt, an verschiedenen Punkten zwischen 6^5 und 4^9 mm , bei einem Gehalt zwischen 1.8 und $1.4\text{H}_2\text{O}$. Bei den durch Bereitungsweise, Alter u. s. w. modifizierten Gels können diese Zahlen steigen bis zu 9 mm und $2.3\text{H}_2\text{O}$. Die Ursachen aller dieser Differenzen sollen später betrachtet werden. Fig. 1 und 2 zeigen den Umschlag zwischen dem

Gehalt $1.6-1.5\text{H}_2\text{O}$, Druck 5^5-5 mm .

Fig. 4 bei: Gehalt $1.7^5\text{H}_2\text{O}$, Druck 6 mm .

Nach dem Umschlagspunkt nimmt der Kurventeil $\alpha\beta$ eine Richtung an, die sich der horizontalen nähert, wie Fig. 1 und die folgende Berechnung anschaulich machen:

¹ Sie gehören zu fünf verschiedenen Bestimmungsserien. Der Kürze wegen habe ich sie alle bei der Isotherme auf Fig. 1 konstruiert.

Kurventeil	In dem der Gehalt (H ₂ O) abnimmt	Fällt der Druck	Auf 0.1 Mol. H ₂ O berechnet
$A\beta\downarrow$	von 2.5—1.6=0.9 H ₂ O	3.5 mm	0.39 mm
$Aa\beta\downarrow$	von 1.6—1.0=0.6 H ₂ O	± 0.5 mm	0.08 mm

Die Trübung der Gels verschwindet allmählich auf der Kurve $Aa\beta\downarrow$; am Ende ist der Gel wieder hell, wie die folgenden Beispiele erläutern. Wenn der Umschlag in einem Teile des Gels anfang, ist das angedeutet durch die Wörter: fängt an. In der vierten Spalte ist die Zeit angegeben, innerhalb welcher Gleichgewicht erhalten wurde.

A_1 (frisch).

Anfangsdruck bei der Entwässerung		No. 12 9.9 mm		No. 13 8.1 mm		
Kurve	Druck mm	Gehalt Mol. H ₂ O	Färbung	Gehalt Mol. H ₂ O	Färbung	Tage
$A\beta\downarrow$	5.6	1.58	hell	1.6	hell	2
	5.2	1.57	„	1.54	„	2—3
	4.9	1.55	„	1.48	fängt an	2—3
$Aa\beta\downarrow$	4.6	1.32	weiß	1.2	weiß — wird heller	4—5
	4.26	1.0	hell	1.05	hell	2—3

No. 7. A_1 (frisch).

Kurve	Druck mm	Gehalt Mol. H ₂ O	Färbung	Tage
$A\beta\downarrow$	6.4	1.84	fängt an	4
	6.2	1.79	trübe	3
	5.9	1.59	opakweiß	4
$Aa\beta\downarrow$	5.6	1.07	porzellanweiß	4
	5.2	0.94	— wird hell hell	

No. 8. A_1 (frisch).

Kurve	Druck mm	Gehalt Mol. H_2O	Färbung	Tage
$A\beta\downarrow$	6.9	1.97	hell	3
	6.66	1.93	"	2
	6.45	1.85	"	2
	6.2	1.78	fängt an	2
	5.9	1.70	opakweifs	2
$A\alpha\beta\downarrow$	5.6	1.08	porzellanweifs — wird hell	5
	5.2	0.92	hell	3

No. 39 und 40. A_1 (7 Monate alt).

Anfangsdruck der Entwässerung 9.1 mm.

Kurve	Druck mm	Gehalt Mol. H_2O	Färbung	Tage
$A\beta\downarrow$	6.2	1.65	hell	2
	5.6	1.6	"	2
	5.2	1.5	fängt an	2
$A\alpha\beta\downarrow$	4.9	1.4	trübe	4—5
	4.6	1.1	hell	6

No. 49. A_1 ($14\frac{1}{2}$ Monate alt).

$A\beta\downarrow$	8.1	2.2	hell	2
	7.7	2.09	fängt an	2
	7.4	1.95	wird allm. weifs	4
	7.2	1.85	opakweifs	5
$A\alpha\beta\downarrow$	6.9	1.34	wird porzellan- weifs, blau,	10
	6.6 ⁶	1.06	wird hell	3

Der allgemeine Gang des Umschlags ist schon beschrieben auf S. 245. Wie die obigen Beispiele zeigen, ist die Erscheinung nicht plötzlich. Als der Druck, wobei derselbe stattfand, schon erreicht war, blieb er bisweilen 1 oder 2 Tage aus und vollzog sich dann langsam, wie es besonders beobachtet ist bei einem $2\frac{1}{2}$ Jahre alten

Gel No. 52 Fig. 11 (Umschlag bei 8.7 mm), und dem 3 Monate alten Gel No. 37 (Umschlag bei 5.9 mm). Oft konnte der Druck dann noch um 0.1—0.2 mm herabgesetzt werden, ohne daß ein stärkerer Wasserverlust stattfand.

Der Umschlag hat also einen Charakter, der den Koagulationen der Kolloide zukommt, und entspricht einer neuen Koagulation. Das Ausbleiben hat DUCLAUX „Le temps mort de la coagulation“ genannt.¹

Die Länge von $A\alpha\beta\downarrow$ ist um so größer, je nachdem der Umschlag früher eintritt.

Um nach dem Umschlag die Entwässerung soweit zu führen, daß der Gel wieder hell wird, was bei ungefähr einem Gehalt von 1.1—1.0 stattfindet, braucht der Druck nur um 0.3—0.6 mm herabgesetzt zu werden. Thut man das auf einmal, dann sind dazu nur einige Tage Aussetzung bei diesem Druck nötig; um so weniger, je nachdem der Umschlag später eingetreten und also $\alpha\beta$ kürzer wird.² Das erhellt aus den obigen Tabellen für den Gel A_1 Nr. 7 und 8 und noch aus den folgenden:

No. 14. A_1 (frisch).

Druck mm	Gehalt H_2O	Färbung	Tage
6.2	1.59	hell	2
5.2	1.45	„	2
4 ²	1.2	„	2

In diesem Fall war $A\alpha\beta\downarrow$ sehr kurz.

No. 10. A_1 (frisch).

Kurve	Druck mm	Gehalt Mol. H_2O	Färbung	Tage
$A_1\beta\downarrow$	6.2	1.8	hell	2
	5.2	1.6	fängt an	2
$A_1\alpha\beta\downarrow$	4.6	1.0	wird weiß und dann wieder hell	3

¹ DUCLAUX (*Annales de l'Institut Pasteur* 6, 659) la lenteur de son évolution, qui débute par un temps mort, et dure d'autant plus, que l'influence mise en jeu est plus faible.

² Wenn der Umschlag sehr spät eintrat z. B. bei einem Gehalt und Druck noch unter 1.45 H_2O und 4.9 mm, und wenn der Druck auf einmal 1 mm herabgesetzt wurde, ist es vorgekommen, daß der Umschlag und das Wiederhellwerden so schnell stattfanden, daß die Trübung nicht beobachtet wurde.

No. 38. A_1 (8 Monate alt).

Kurve	Druck mm	Gehalt Mol. H_2O	Färbung	Tage
$A_{1\beta}\downarrow$	6.7	1.86	fängt an	2
$A_{1\alpha\beta}\downarrow$	6.2	1.02	wird weiß und dann wieder hell	5

No. 52. A_1 (2 Jahre alt).

Kurve	Druck mm	Gehalt Mol. H_2O	Färbung	Tage
$A_{1\beta}\downarrow$	9.1 8.7	2.6 2.3	hell fängt an	7
$A_{1\alpha\beta}\downarrow$	8.1	1.15	wird weiß und dann wieder heller	12

Dasselbe ist beobachtet bei

No. 11. A_1 (frisch).

No. 36 und 37. A_1 (8 Monate alt).

No. 51. A_1 (2 Jahre alt).

Wichtig ist die Frage, ob der Teil $\alpha\beta$ eigentlich nicht einen horizontalen Lauf hat, weil sich daran eine unten zu erörternde theoretische Betrachtung anknüpfen läßt. Bei dieser Voraussetzung müßten auf dem Teil $\alpha\beta$ keine Punkte konstanter Zusammensetzung zu erreichen sein, so daß die Zusammensetzung z. B. von $\pm 1H_2O$ auch beim Drucke des Umschlags (der z. B. zwischen 1.6 und $2H_2O$ stattgefunden) zu erreichen wäre, wenn die Aussetzung an der Dampfphase nur lange genug fortgesetzt würde.

Am ausführlichsten wurde dieses untersucht bei A_1 2—2½ Jahr alt (No. 52 und 54), wo $A\alpha\beta$ sich bis zum Hellwerden des Gels über mehr als 1 Mol. H_2O ausdehnt und bei dem Gel A_1 Nr. 71 (Tabelle VIa und b, Tabelle XIII). Aus diesen und den vorigen Beobachtungen läßt sich das folgende ableiten:

Erstens ergibt sich, daß, wenn der Umschlag schon früh anfängt — bei dem verhältnismäßig hohen Druck von 9.1 oder 8.7 mm und dem Gehalt von $2.3H_2O$ — der Umschlag sich sehr langsam vollzieht. Er war bei No. 52 (Tab. VIa) in 7 Tagen unter 8.7 mm noch nicht vollständig; das ganze Stück des Gels wurde erst nach

weiteren 4 Tagen unter 8.4 mm ganz weifs. Die Trübung schreitet dabei von dem Umkreis bis zum Mittelpunkt regelmäfsig fort, wie es wiederholt am selben Stück beobachtet ist (Tab. VI für $A_1\downarrow$, $A^2\downarrow$ und $Z\downarrow$).

Ob schnell oder sehr langsam entwässert wird (No. 52) — zwischen dem Umschlag bei $2.3\text{H}_2\text{O}$ und 8.7 mm und dem Wiederhellwerden bei $8.15\text{H}_2\text{O}$ und 8.1 mm — stets wird derselbe Gehalt bei 8.1 mm erreicht, nämlich $1.15\text{H}_2\text{O}$. Auf der Kurve $A\alpha\beta$ lassen sich nur annähernd Gleichgewichtspunkte erreichen, d. h. wenn man die Aussetzung an einem konstanten Druck bis zum Ende der regelmäfsigen Abnahme des Wasserverlustes fortsetzt. Wird sie länger fortgesetzt bei einem gewissen Druck — z. B. 8.7, 8.4 mm (No. 52), 7.4 mm (No. 71) — dann ergibt es sich (Tab. VIa, VIb und Tabelle XIII bei diesen Drucken), dafs die Abnahme unregelmäfsig sich vollzieht; sie erfährt kleine Beschleunigungen, steht mitunter ein, zwei Tage oder noch länger still. Die Modifikation, die der Gel erfährt, findet also um so langsamer und unregelmäfsiger statt, je nachdem die Druckerniedrigung unter dem Umschlagsdruck geringer ist. Bei dem Druck des Umschlagspunktes selbst würde sie am längsten dauern und die Zusammensetzung, wobei sie wieder hell wird, erst nach (um so zu sagen) unendlicher Zeit erreichen. Es sind auf $A\alpha\beta\downarrow$ wohl feste Punkte zu erhalten; man ist aber nicht gewifs darüber, ob sie ganz dauerhaft sind,¹ weil die Modifikation des Gels sehr langsam und oft unregelmäfsig fortschreitet.

Aus den gesamten Beobachtungen ergibt sich, dafs die Kurve $A\beta\downarrow$ beim Umschlag einen Knick erhält und die Kurve $A\alpha\beta\downarrow$ als eine neue Kurve angesehen werden darf. Dem Charakter der Kolloide entsprechend vollzieht sich der Umschlag um so langsamer, je nachdem er bei einem höheren Druck stattfindet. Wird der Druck dann einige zehntel Millimeter erniedrigt, so vollzieht er sich schnell. Der Umschlag kann als eine neue Koagulation im Gel betrachtet werden, also als eine neue Trennung zwischen dem Gel

¹ Man betrachte dazu No. 52 auf Tabelle VIa. Unter dem Druck von 8.4 mm war nach 54 Tagen (während welcher kleine Beschleunigungen des Wasserverlustes auftraten) das Gewicht 8 Tage konstant ($1.55\text{H}_2\text{O}$).

No. 54 bei 8.1 mm (Tab. VIb) war nach 22 Tagen 4 Tage konstant (Gehalt $1.48\text{H}_2\text{O}$).

No. 71 bei 7.4 mm (Tab. XIII) war nach 16 Tagen einen Tag konstant ($1.5\text{H}_2\text{O}$) und nahm noch in 8 Tagen unregelmäfsig ab ($1.38\text{H}_2\text{O}$). Dann blieb er wieder 7 Tage konstant.

und dem Wasser, worauf ich später zurückkomme. Die Modifikation, die der Gel in diesem Zustande bei der weiteren Entwässerung auf $A\alpha\beta\downarrow$ erfährt, bis er wieder homogen geworden ist, ist einer besonderen Art, wie sich unten ergeben wird.

Wiederwässerung von den Punkten der Kurve $A\alpha\beta\downarrow$ aus. Diese Kurve kann nicht zurück durchlaufen werden, die Wirkung ist also nicht umkehrbar. Von jedem Punkte von $\alpha\beta$ wird bei der Aussetzung des Gels an zunehmend höheren Dampfspannungen eine Kurve durchlaufen, deren Richtung schräg nach oben gekehrt ist (s. Fig. 1 und folgende solche Linien), und worauf ich bei Z zurückkomme. Das beweist, daß auf $\alpha\beta$ von Punkt zu Punkt eine Änderung des Gels stattgefunden hat, die, wie wir unten sehen werden, bei der Wiederwässerung noch nachwirkt.

Übergang von $A\downarrow\alpha\beta$ in $A\downarrow\alpha$. Bei einer Zusammensetzung von $\pm 1\text{H}_2\text{O}$ bekommt $\alpha\beta$ wieder eine stärkere Krümmung. Dann ist auch die Trübung wieder verschwunden oder im Verschwinden.

Die Kurve geht stetig in den Teil $A\alpha$ über; da der Kurventeil $A\alpha$ wohl umkehrbar ist, so könnte man das Ende von $\alpha\beta$ da annehmen, wo die Umkehrbarkeit von α anfängt. Doch auch diese Grenze ist nicht scharf. Die Umkehrbarkeit, die Richtungsänderung und das wieder Homogenwerden des Gels, welche Vorgänge alle graduell sind, bestimmen also den Übergang von $\alpha\beta$ in α .

Je nachdem der Umschlag früher oder später anfängt, ist die Länge von $\alpha\beta$ verschieden (die Länge ausgedrückt in Mol. H_2O), wie aus der folgenden Tabelle erhellt, welche aus vielen Bestimmungen abgeleitet ist.

Umschlag findet statt bei		Länge bis zur Richtungsänderung	Länge bis zum Anfang der Umkehrbarkeit
Druck mm	Gehalt Mol. H_2O	Mol. H_2O	
4.6—4.9	1.5	0.4	0.6
5.2	1.55	0.55	0.7
6.2	± 1.75	0.6	0.8
8.7	2.0	0.8	1.2
9.1	2.2	1.1	1.5

Kurventeil $A_1\alpha\downarrow$. Die Kurve läuft schräg nach links und hat nur eine geringe Krümmung. Für $\pm 4^5$ mm Druckerniedrigung (also von 4.5—0.0 mm) beträgt der Verlust $\pm 1\text{H}_2\text{O}$. Gleichgewicht wird bei allen untersuchten Gels verhältnismäßig rasch erhalten, in 2—1 Tagen; die Wirkung ist umkehrbar, wie schon oben erwähnt. Das alles beweist, daß auf α keine bleibenden Modifikationen wie auf β stattfinden; das Bindungsvermögen bleibt konstant. Beim Druck Null ist der Wassergehalt nicht höher als 0.3 bis $0.15\text{H}_2\text{O}$.¹

Die Werte von α sind, wie schon gesagt, vom Umschlagspunkt abhängig. Je tiefer O liegt, um so höher die Werte (Wassergehalt) von α und desto mehr liegt die Kurve also nach rechts, um sich einer geraden Linie zu nähern, welche vom Punkte O_1 nach O_0 gezogen werden kann. Umgekehrt: nachdem O bei höherem Druck sich einstellt, fängt α bei höherem Druck an, liegt mehr links und ist länger. Ein Blick auf Fig. 6 macht alle Beschreibung überflüssig. Sie enthält acht verschiedene $A\alpha\downarrow$ -Kurven² (mit den Übergängen von $A\alpha\beta\downarrow$ in $A\alpha\downarrow$) mit abnehmender Größe des Wassergehaltes bei derselben Dampfspannung. Diese Kurven sind aus den vielen Bestimmungen derselben bei verschiedenen Gels ausgewählt. Ich nenne sie der Kürze halber die Kurven $A\alpha\downarrow$ der 1. bis zu der 8. Größe. Selbstverständlich hat die 1. Größe den höchsten Wassergehalt. Mit denselben werden die $A\alpha\downarrow$ -Kurven, welche im Folgenden erwähnt werden, jedesmal verglichen. Die größte beobachtete Differenz erhellt aus nachstehender Tabelle.

¹ Da der umkehrbare Teil von $A\alpha\downarrow$ eine geringe Krümmung hat, so könnte man nur sagen, falls der Gehalt bei 0 mm Druck auch 0 wäre, daß $k = \frac{\text{konz. Gel}}{\text{konz. Dampfphase}}$ annähernd konstant sei.

² Die zwei punktierten Kurven \uparrow (mit dem kleinsten Wassergehalt) gehören zu den geprühten Gels (siehe § VI f).

Druck mm	Höchste Werte von A_1 H_2O	Niedrigste Werte von A_7 H_2O	Differenz H_2O
8 ⁶		0.66	
8 ¹		0.58	
7 ²		0.51 ⁵	
6 ²		0.45 ⁷	
5 ²		0.41	
4 ²⁶	0.1	0.37 ⁵	0.72
3 ⁴⁵	0.9	0.35	0.55
2.9	Kurve $A\alpha$ $\left\{ \begin{array}{l} 0.8 \\ 0.6 \\ 0.4 \\ 0.25 \end{array} \right.$	0.33	0.47
1.8 ⁵		0.3	0.3
0.8 ¹		0.25	0.15
Starke Schwefelsäure		0.19	0.06
Der Umschlag fand statt bei	4.9 mm 1.5 H_2O	± 11 mm zwischen 3 ⁵ und 3 H_2O	± 6 mm 1.5—2 H_2O
Länge von $\alpha\beta$. Vom Punkte O bis zum Punkte, wo die Rich- tung der Kurve sich stark ändert	± 0.4 H_2O	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \pm 3$ H_2O	± 2.6 H_2O
Vom Punkte O zum Punkte O_1	± 0.7 H_2O		± 2.3 H_2O

Daraus folgt, daß die im Umschlagspunkt und auf $\alpha\beta$ sich bildenden Modifikationen das Bindungsvermögen des Gels herabgesetzt haben, und zwar um so mehr, je nachdem der Umschlagspunkt sich bei höherem Druck einstellt und dadurch der Kurventeil $\alpha\beta$ länger wird.

b) Wiederwässerung.

Die Kurven Z.

Kurventeil $Z\alpha\uparrow$ (Fig. 1—5, 9—12). Nachdem der Gel bis $\pm 0.2H_2O$ über Schwefelsäure entwässert ist, wird $Z\alpha\uparrow$ auf dieselbe Weise durchlaufen, wie das bei \downarrow stattgefunden hat. Die Aufnahme von Wasser bis zum Gleichgewicht geschieht ungefähr in derselben Zeit — also verhältnismäßig schnell. Der ganze trocken gewordene Gel wird wieder bis in die feinsten Teile für jeden Druck mit Wasser gesättigt. Bei A_1 , erste Bereitung Nr. 42, und vielen

anderen Gels wurde konstatiert, daß er aus gesättigtem Wasserdampf ebensoviel absorbiert, als er aus flüssigem Wasser einsaugt.

$Z\alpha\uparrow$ fällt mit $A\alpha\downarrow$ zusammen bis zum Punkte O_1 , dessen Gehalt und Druck variieren zwischen

$$0.9-0.6\text{H}_2\text{O} \text{ und } 4-8 \text{ mm,}$$

je nachdem α mehr nach rechts oder links gelegen ist, wie ein Blick auf Fig. 1—5 und besonders die Tab. VII 4. und 5. Spalte es deutlich machen. Diese zusammenfallende Strecke ist eben diejenige, die einen annähernd geraden Lauf hat.

Alle Zahlen sind konstante Gleichgewichtszahlen.

Kurventeil $Z\beta\uparrow$. Mit einem ganz graduellen Übergang entfernt sich $Z\uparrow$ (bei dem Punkte O_1) bei weiterer Wiederwässerung von der Kurve A . Sie nimmt bald als $Z\beta\uparrow$ — wenn ungefähr dieselbe Dampfspannung erreicht ist, wobei der Umschlag geschah — einen Lauf an, der ungefähr parallel an $A\beta$ ist. Der Gedanke drängt sich auf, den kurzen gekrümmten Kurventeil zwischen $Z\alpha$ und $Z\beta$, den ich durch das Zeichen $Z\beta^\alpha$ unterscheide, mit $A\alpha\beta\downarrow$ zu vergleichen. Jedoch hat sich herausgestellt, daß $Z\beta\uparrow$ ebenso mit $A\alpha\beta\downarrow$ zu vergleichen ist. Dieser Kurventeil $Z\beta\uparrow$ bietet die folgenden Eigentümlichkeiten.

Nach einer großen Menge Versuche (zusammengestellt in Tabelle VIII) setzt er sich fort bis zu einem Punkte O_2 , wo der Gehalt nur $\pm 0.2\text{H}_2\text{O}$ höher ist, als der Gehalt beim Umschlagspunkt O .

Während nun der Punkt O variierte zwischen:

$$\text{Gehalt } \pm 1.3-2.2\text{H}_2\text{O}.^1 \quad \text{Druck } 4^5-9 \text{ mm,}$$

variiert der Punkt O_2 zwischen

$$\text{Gehalt } \pm 1.4-2.3\text{H}_2\text{O}. \quad \text{Druck } 7-10^{1/2} \text{ mm.}$$

Der Punkt O_2 entspricht also in der Weise immer dem Gehalt und Druck des Umschlagspunktes, daß der Gehalt nur $\pm 0.15\text{H}_2\text{O}$ höher und der Druck 3—2 mm höher ist, was sehr merkwürdig erscheint. Fig. 10, in der 4 Kurvensätze gezeichnet sind, macht das ersichtlich.

Daß die Kurve $Z\beta\uparrow$ (vom Ende des Kurventeiles $Z\beta^\alpha$ bis in der Nähe des Punktes O_2) ungefähr parallel läuft mit der Kurve $A\beta\downarrow$, ist sehr merkwürdig. Er ergibt sich dieses aus der Tabelle VIII; die Differenz im Wassergehalte zwischen beiden Kurven bei gleichem Druck ist annähernd konstant; die Abweichungen betragen nur

¹ Ein noch höherer Gehalt in O und O_2 kam vor bei A_7 (alt), worüber im folgenden Abschnitt.

$\pm 0.1\text{H}_2\text{O}$ und liegen also innerhalb der Versuchsfehler. Es hat sich dieses bei allen Versuchen (40—50) bewährt. Daraus folgt noch: je nachdem infolge eines höheren Umschlages $A\alpha\beta$ länger ist, ist auch erstens $Z\beta\uparrow$ so viel länger, und zweitens ist die Wassergehaltsdifferenz zwischen beiden bei gleicher Dampfspannung um so größer.¹

Bei einem höheren Umschlag, wenn das Bindungsvermögen mehr verringert ist, zeigt Z bei jedem Druck schwächeren Gehalt, doch erreicht es dagegen einen um so höheren Endgehalt im Punkt O_2 (bei freilich höherem Druck), Fig. 10 verdeutlicht dieses.

$Z\beta\uparrow$ ist nicht umkehrbar, worüber unten mehr.

Das Gleichgewicht wird auf $Z\beta$ nicht so schnell erreicht wie auf $Z\alpha$, und um so langsamer, je länger die Strecke O_1O_2 ist.

Es war noch die Frage, ob der Gel auf $Z\beta\uparrow$, wenn er wieder Wasser aufnimmt und dieselben Gehalte erreicht als auf $A\alpha\beta\downarrow$ (freilich bei höheren Drucken), dadurch sich wieder trübt. Wirklich ist das beobachtet, jedoch nur deutlich bei Z No. 52 und 54, also demjenigen Gel A_1 , der den höchsten Umschlagspunkt und damit die größte Modifikation gezeigt hat und dessen Kurventeil $\alpha\beta$ sehr lang ist (Fig. 10 und 11).

Von O_0 bis O_1 ($=Z\alpha\uparrow$) war der Gel helles Glas; weiter beim Übergang von $Z\alpha\uparrow$ in $Z\beta\uparrow$ (bei $\pm 0.8\text{H}_2\text{O}$ und ± 7.5 mm) wurde er wieder matt und bläulich; die Trübung und Färbung vermehrte sich allmählich, indem Gehalt und Druck stiegen zu $1.6\text{H}_2\text{O}$ und 9^6 mm. Darauf wurde der Gel heller und war bei O_2 (2.1 bis $2.2\text{H}_2\text{O}$) wieder ganz helles Glas. Der Gang war also mit dem auf $A\alpha\beta\downarrow$ übereinstimmend im umgekehrten Sinne, nur war die Erscheinung schwächer. Bei den übrigen Gels wurde sie nicht deutlich genug beobachtet.

Kurventeil $Z\gamma\uparrow$. Bei O_2 fängt ein neuer Kurventeil an, der ganz den Charakter der schon bei $A\beta\uparrow$ behandelten γ -Kurven hat. Bis zum Maximumdruck (12.67 mm) wird nur eine kleine Menge Wasser sehr schnell aufgenommen, im Mittel 0.2 — $0.3\text{H}_2\text{O}$ (bisweilen mehr). Dieses Wasser wird auch schnell wieder abgegeben. Es ist sehr lose gebunden, wie das γ -Wasser von A .

¹ Die Längen von $A\alpha\beta\downarrow$ (der fast horizontale Teil) betrugen in den Versuchen 0.2 bis $1.1\text{H}_2\text{O}$ (Siehe S. 258). Die Differenzen zwischen dem Wassergehalt von $Z\beta\uparrow$ und $A\downarrow$ bei gleichem Druck betrugen ebenso 0.2 bis $1.1\text{H}_2\text{O}$.

c) Wiederentwässerung.

Die Kurven $Z\downarrow$.

Kurve $Z\gamma\downarrow$. Diese wird schnell durchlaufen und fällt ganz (oder wenigstens sehr nahe) mit $Z\gamma\uparrow$ zusammen.¹ Bei O_2 entfernt sie sich von $Z\beta$ und läuft² mit geringer Abweichung von der Vertikalen nach O zurück, oder wenigstens nach einem Punkte nicht weit von O entfernt. Auf dieser Kurve ist Gleichgewicht sehr gut zu erreichen in verhältnismäßig nicht langer Zeit. Danach findet wieder derselbe Umschlag statt, wobei alle Erscheinungen sich genau wiederholen (vielmals beobachtet), was die mehr oder weniger langsame Trübung anbetrifft, eine gewisse Labilität u. s. w.

Ich gebe einige Beispiele:

No. 9. A_1 (frisch).

Druck mm	Gehalt		Tage	Färbung
	$A_1\downarrow$	$Z_1\downarrow$		
6.2	1.80	1.75	3	hell
5.9	1.73	1.65	3	fängt an
5.6	1.52	1.44	3	weiß
5.2	1.13	1.13	6—10	hell
4.9	1.02	1.0		

No. 19 ergab ähnliche Zahlen.

¹ Konstatirt z. B. bei

Z_1 No. 9	2A_1 No. 40	2A_1 (alt) No. 49	Z_5 (alt) No. 77 u. 78	Z_1 (sehr alt) No. 54	Z_1 (alt) No. 46
----------------	-------------------	-------------------------	-----------------------------	-------------------------------	-----------------------

Gehalt Mol. H_2O

\uparrow	1.85—2.05	1.5—1.96	2.01—2.3	2.45—2.6	1.86—2.2	2.2—2.8 *
\downarrow	2.05—1.9	1.96—1.5	2.3—2.1	2.6—2.45	2.2—1.86	2.8—2.2

und vielen anderen, besonders bei No. 59, 62, 65, 67 u. s. w. Bei No. 9 fallen die \uparrow und \downarrow nicht ganz (aber doch fast) zusammen.

* Dreimal wiederholt.

² Wie aus der Lage von O_2 gegenüber O erfolgt.

No. 39. A_1 (9 Monate alt).

Druck mm	Gehalt		Tage	Färbung
	$A_1 \downarrow$	$Z_1 \downarrow$		
6.2	1.65	1.58	2	hell
5.6	1.6		2	"
5.2	1.5	1.5	2	fängt an
4.9	1.42	1.36	4—5	weiß
4.6	1.1	1.1	6	hell
4.26	0.9 ⁴	0.98	3	"

No. 40 ergab dieselben Zahlen.

Bei No. 49 (14 Monate alt) ist der Umschlag von Z_1 bei etwas höherem Druck eingetreten als von A_1 .

Druck mm	Gehalt	$A_1 \downarrow$		Gehalt	$Z_1 \downarrow$	
		Tage	Färbung		Tage	Färbung
8.1	2.2	2	hell	1.94	2	hell
7.7	2.09	2	"	1.84	6	trübe
7.4	1.95	4	fängt an	1.76	6	opakweiß
7.2	1.83	5	weiß	1.65	6	"
6.9	1.34	10	heller (*)	1.22	5	heller (')
6.66	1.1		noch heller	1.06	10	noch heller
6.2	0.85		hell	0.8	3	hell

(*) Porzellanweiß mit bläulichem Rand.

Darauf wurde bei jedem Gel die Kurve $Z\alpha\beta\downarrow$ durchlaufen, gerade auf dieselbe Weise (was den ganzen Vorgang betrifft), wie derselbe Gel sie im Zustande A erfahren hat; wie oben ausführlich beschrieben.

Der Gel wird wieder hell, wenn O_1 aufs neue erreicht ist. Hiernach fällt $Z\alpha\downarrow$ mit $Z\alpha\uparrow (=A\alpha\downarrow)$ zusammen, und der ganze Kreislauf kann wiederholt auf dieselbe Weise durchgemacht werden. Für A_1 (No. 39, 40, 49, 52, 54, 65), A_3 (No. 72), A_7 (No. 87) machte ich denselben zwei- oder dreimal, für A_1 (No. 46) sogar viermal durch.

Die Kurve $Z\alpha\beta\downarrow$ fällt mit $A\alpha\beta\downarrow$ zusammen¹ oder entfernt sich davon nur wenig.² Das Bindungsvermögen ist also noch fast

¹ Sechsmal erhalten bei A_1 (frisch), zweimal bei A_3 (alt), einmal bei A_7 (alt), zweimal bei A_1 (sehr alt) u. s. w. Siehe die Kurven-Figuren.

² Z. B. bei No. 8, No. 39, No. 49, No. 62.

dasselbe, als von A nach dem Umschlag. Bisweilen ist der Übergang von $Z\gamma$ in $Z\alpha\beta$ etwas stetiger als von $A\beta$ in $A\alpha\beta$; weiter sind konstante Werte auf $Z\alpha\beta$ besser zu erhalten, als auf $A\alpha\beta$.¹

d) Die Zwischenkurven.

Die Kurve $Z\beta\uparrow$ kann nicht in der Richtung \downarrow durchgelaufen werden. Wenn man, von einem Punkte derselben ausgehend, den Gel wieder entwässert, so entsteht eine Kurve, die nach rechts konvex ist und links in $A\alpha\beta\downarrow$ bei O_1 endet. Das letzte Stück fällt freilich mit $\alpha\beta$ so gut wie zusammen. Jeder Punkt von $Z\beta$ liefert eine solche Kurve.

Die Kurve $Z\alpha\beta\downarrow$ kann, wie oben gesagt, ebensowenig wie $A\alpha\beta\downarrow$ in der Richtung \uparrow abgelaufen werden; von jedem Punkte entsteht bei der Wiederwässerung eine Kurve \uparrow , die fast geradlinig verläuft und im Punkte O_2 endet. Der Gel wird bei dieser Wasseraufnahme wieder glashell. Die Kurve $Z\gamma$ dagegen ist umkehrbar; selbst von dem Umschlagspunkte ausgehend, wo der Gel schon weiß geworden ist (jedoch noch kein Wasser weiter verloren und also noch nicht auf $\alpha\beta$ übergegangen ist), läuft er bei Wasseraufnahme wieder der Kurve $Z\gamma\uparrow$ entlang und bekommt seine Glashelligkeit zurück.²

Im ganzen sind 20 \uparrow und 15 \downarrow dieser Zwischenkurven für A_1 , A_3 , A_5 bestimmt.³ Die meisten davon kommen vor auf den Fig. 1—5, 9, 10. Selbstverständlich existiert eine unendliche Zahl dieser Kurven \uparrow und \downarrow in der dreieckigen Figur OO_1O_2 .

Zu bemerken ist, daß der Gel auch nach Ablauf dieser \downarrow -Zwischenkurven, wenn er im Anfangspunkte hell ist, sich trübt, sobald er sich $Z\alpha\beta$ nähert. Das ist unter anderem sehr deutlich beob-

¹ Z. B. No. 49, No. 39 und 40, No. 59, 62, 65, 67, 70, 71.

² Z. B. No. 49. Dieser Gel war bei 7.4 mm mit dem Gehalt 1.9⁴ schon weiß geworden. Bei Wiederwässerung ergab sich:

Gehalt	Druck mm	Färbung
1.98	8.1	weiß
2.07	8.7	"
2.10	9.4	wieder hell
2.18	10.6	hell
2.29	12.67	"

³ Siehe nächste Seite.

achtet beim Gel A_1 (frisch) No. 9 auf der Kurve $Z \downarrow$ ^{8.7} und beim Gel No. 52 (sehr alt) auf der Kurve $Z \downarrow$ ¹⁰_{8.7}^{5.6}.

Wiederwässerung und Wiederentwässerung von einem Punkte von $A\alpha\beta \downarrow$ und $A\alpha \downarrow$ aus. Es war noch die Frage, ob in diesem Falle andere Kurven erhalten würden, wenn der Gel erst bis O_0 entwässert war (die Z -Kurven). Bei A_1 , No. 39, 40, 49, 65 wurde das untersucht, indem von drei Punkten von $A\alpha\beta \downarrow$, von sechs Punkten von $A\alpha \downarrow$ und schließlich vom Punkte O_0 aus der ganze Kreislauf der Wiederwässerung und der Wiederentwässerung bis zu dem Druck des Ausgangspunktes gemacht wurde.⁴ Aus

	Zahl bestimmter Zwischenkurven	
	\uparrow	\downarrow
Von A_1 (frisch) No. 9, 19, 21, 22	7	8
Von A_1 (8 Mon. alt) No. 35, 39, 60	5	1
Von A_1 (14 Mon. alt) No. 49	1	
Von A_1 (2 ¹ / ₂ Jahre alt) No. 52, 54	2	2
Von A_3 No. 73	1	1
Von A_5 (9 Mon. alt) No. 77, 78	4	3
	20	15

⁴ Diese Punkte waren:

Nummer der Gels		No. 65	No. 40	No. 39	No. 49
Anfang bei {	Druck	2.9 mm	5.2 mm	4.26 mm	6.9 mm
	Gehalt	0.6 H ₂ O	1.65 H ₂ O	0.94 H ₂ O	1.4 H ₂ O
Anfang bei {	Druck	0.0 mm	4.6 mm	2.9 mm	2.95 mm
	Gehalt	0.25 H ₂ O	1.03 H ₂ O	0.70 H ₂ O	0.47 H ₂ O
Anfang bei {	Druck		1.85 mm	7.85 mm	0.0 mm
	Gehalt		0.55 H ₂ O	0.47 H ₂ O	0.25 ¹ / ₂ H ₂ O
Anfang bei {	Druck		0.0 mm	0.0 mm	
	Gehalt		0.25 H ₂ O	0.25 H ₂ O	

Diese Tabelle zeigt, daß für den Gel No. 65 die Wiederwässerung erst von einem Punkt mit 0.6 H₂O beim Druck 2.9 mm anfang (auf $A\alpha \downarrow$) und dann nach der ganzen Wiederentwässerung vom Punkte O_0 . Mit dem Gel No. 40 wurde dreimal hintereinander die Wiederwässerung und Wiederentwässerung gemacht; erstens von einem Punkte auf $A\alpha\beta \downarrow$ aus (Gehalt 1.65 H₂O, Druck 5.2 mm); zweitens, als dieser Punkt nach dem Kreislauf wieder erreicht war, wieder vom Punkte 1.03 H₂O 4.6 mm aus; drittens vom Punkte 0.55 H₂O 1.85 mm aus; viertens vom Punkte O_0 . Mit No. 39 desgleichen, u. s. w.

allen diesen Versuchen ergab sich: erstens dafs nach der Wiederentwässerung der Ausgangspunkt immer wieder erreicht wurde, zweitens, dafs jedesmal eine Kurvenfigur erhalten wurde, die mit derjenigen von Z entweder ganz zusammenfiel oder nur wenig höhere Zahlen gab. Dieselben Punkte, O_1 , O_2 , O_3 wurden erhalten und bei der Wiederentwässerung fand der Umschlag stets bei O statt.

Geschah die Wiederwässerung von einem Punkte auf $A\alpha\beta\downarrow$ aus, dann wurde eine Zwischenkurve \uparrow durchlaufen, die den Punkt O_2 erreichte. Geschah sie von einem Punkte von $A\alpha\downarrow$ aus, dann wurde eine Kurve \uparrow durchlaufen, die mit $Z\beta\uparrow$ zusammenfiel.

Es macht also keinen Unterschied für die oben beschriebenen Kreisläufe, ob der Gel nach dem Umschlagspunkte ganz oder nur teilweise entwässert worden ist.

§ V. Folgerungen aus dem vorigen Abschnitt.

a) Die verschiedenen Stadien des Entwässerungs- und Wiederwässerungs-Prozesses. — Eine Hysteresis.

Unter Benutzung der Fig. 1 lassen sich die Resultate obiger Beobachtungen zusammenfassen wie folgt.

Die Entwässerungskurve $A\beta\downarrow$ zeigt eine stetige Abnahme des Wassergehaltes mit der Abnahme des Druckes der Gasphase und ist überdies nicht umkehrbar. Es macht sich also eine Nachwirkung der Zustände, worin der Gel auf jeden Punkt von $A\beta\downarrow$ gekommen ist, bemerkbar. Denn durch eine Rückkehr zu höheren Dampfspannungen können dieselben Wassergehalte nicht wieder erhalten werden; nur eine kleine Menge lose gebundenen Wassers (γ) wird wieder aufgenommen. Die Kurve ist nur eine Aufeinanderfolge von angenäherten Gleichgewichtszuständen, die nur einmal zu verwirklichen sind.

Die Kurve hört auf im Punkte O , wo die entstehende Trübung des Gels und der weitere Gang auf eine eigentümliche Modifikation (den Umschlag) weisen, die den Charakter einer neuen Koagulation hat. Die Entwässerung tritt im zweiten Stadium ein. Von diesem Punkt an, in diesem zweiten Stadium, ist der Entwässerungsprozess und auch der Wiederwässerungsprozess wohl umkehrbar, jedoch nicht geradenwegs, sondern auf einem Umweg.¹

¹ Der Gel ist in O in einen verhältnismässig stationären Zustand gekommen, so dafs der Gang bei der darauf folgenden Ent-, Wieder- und Wieder-

In diesem zweiten Stadium von O bis O_1 (Kurve $A\alpha\beta\downarrow$)¹ hat ein stärkerer Wasserverlust für eine gleiche Druckabnahme statt als auf dem letzten Teile der Kurve $A\beta\downarrow$. Außerdem kommt bei der Wiederwässerung wieder eine Abnahme des Bindungsvermögens ans Licht; denn von jedem Punkt von $A\alpha\beta$ aus bleibt der bei einem bestimmten Drucke erreichte Wassergehalt hinter demjenigen, welcher vorher bei demselben Druck auf $A\alpha\beta$ bestand.

Es wird eine Zwischenkurve \uparrow durchlaufen (z. B. $a O_2$ in der schemat. Fig. 1). Ähnlich wie oben läßt sich diese Erscheinung deuten als eine Nachwirkung der bei der vorhergegangenen Entwässerung eingetretenen Abnahme des Bindungsvermögens.

In dem dritten Stadium (Kurve $A\alpha\downarrow$ von O bis O_0 ist der Gel in einen noch mehr dauerhaften Zustand gekommen; die Kurve ist umkehrbar, ohne Umweg. Keine bleibende Modifikation findet statt.

Von O_1 an geht die Wiederwässerung der Grenzkurve $Z\beta\uparrow$ entlang. Im Punkte O_2 kommen alle Zwischenkurven \uparrow und die Grenzkurve zusammen.

Da nun bei Wiederentwässerung von jedem Punkte dieser Kurven \uparrow aus dieselbe nicht umkehrbar ist, sondern andere Kurven \downarrow durchlaufen werden (z. B. $b O_1$ in der schem. Fig. 1), derart, daß bei gleichem Druck höhere Gehalte erhalten werden, als es der Fall war auf der Grenzkurve oder auf einer Zwischenkurve \uparrow , so ergibt sich, daß eine Verstärkung des Bindungsvermögens auf jedem Punkt der Grenz- und Zwischenkurven stattfindet. Die verschiedenen Zustände, die der Gel auf $Z\beta\uparrow$ u. s. w. durchmacht, geben eine Nachwirkung, die zu Tage tritt, sobald man zu einer neuen Entwässerung übergeht. Die nicht unmittelbar umkehrbaren Erscheinungen finden ihre Grenze in O_2 . Von O_2 bis O_3 wird eine kleine Menge Wasser aufgenommen, die lose gebunden ist (γ). Bei Wiederentwässerung wird der Umschlagpunkt O wieder erreicht; die Kurve $Z\gamma$ ist somit ganz umkehrbar. Der Zustand, der auf $A\beta\downarrow$ in O erreicht war, gefolgt von der Abnahme des Bindungsvermögens auf $A\alpha\beta\downarrow$, ist auf $Z\beta\downarrow$ und $Z\gamma$ allmählich wieder herge-

entwässerung wiederholt werden kann. Ich sage verhältnismäßig, weil bei diesem Wiederholen eine geringe, jedoch dauerhafte Verminderung des Bindungsvermögens eintreten kann, worüber unten.

¹ Dasselbe gilt für $Z\alpha\beta\downarrow$, die mit $A\alpha\beta$ ganz oder fast zusammenfällt, hier und im folgenden.

stellt, a.g: Die Abnahme des Bindungsvermögens auf $A\alpha\beta\downarrow$ ist durch die spätere Zunahme wieder ausgeglichen.

Der Kreislauf der Ent-, Wieder- und Wiederentwässerung OO_1O_2O läßt sich nur in der durch diese Reihenfolge der Buchstaben angegebenen Richtung durchlaufen, und zwar gilt das auch, wenn man von einem der Punkte O_1 und O_2 ausgeht. Fängt man die Wiederwässerung schon von einem Punkte a auf $A\alpha\beta\downarrow$ an, oder die Entwässerung von einem Punkte b auf $Z\beta\uparrow$ — dann erhält man einen kleineren Kreislauf, der ebenfalls nur in einer einzigen Richtung durchlaufen werden kann. Uebrigens kann man eine Zwischenkurve \uparrow schon verlassen und zu einer Entwässerung übergehen, bevor man noch die Linie $Z\beta$ erreicht hat; in dieser Weise lassen sich Kreisläufe von beliebig kleinem Umfang verwirklichen.

Die mitgeteilten Erscheinungen haben eine gewisse Ähnlichkeit mit der sogenannten Hysteresis in der Physik z. B. bei dem Magnetisieren und Entmagnetisieren des Eisens. Wenn (schemat. Fig. 2) die magnetische Kraft auf der y -Axe und der erhaltene Magnetismus auf der x -Axe aufgetragen wird, und wenn bei dem Magnetisieren $y=Op$, $x=pq$ ist, so hat x bei dem Entmagnetisieren — für denselben Wert von y — einen höheren Wert $p q_1$. Die Magnetisierungs- und Entmagnetisierungskurven können, ganz wie die Linie in unserer Figur, nur in einer einzigen Richtung durchlaufen werden.

In jedem Punkte der Kurve \uparrow wirken die früher durchlaufenen Zustände nach, so daß bei gleicher Einwirkung der magnetisierenden Kraft die Magnetisierung jetzt einen höheren Wert erhält als vorher. Es scheint mir nicht unpassend, die Erscheinung bei dem Hydrogel der Kieselsäure, nämlich das Zurückbleiben der Änderungen des Gehaltes hinter den Änderungen des Druckes mit dem Namen Hysteresis zu belegen.

Welche Hypothese, den Vorgang im Gel betreffend, sich daran anknüpfen läßt, wird später erörtert.

b) Das Überführen von Wasser aus einem Gel mit niedrigerem Wassergehalt nach einem selben Gel mit höherem Wassergehalt unter derselben Dampfspannung.

Aus der graphischen Darstellung lassen sich merkwürdige Fälle ableiten und voraussagen. Einen davon will ich noch hervorheben.

Es giebt zwischen zwei Grenzwerten (auf $Z\beta\uparrow$ und $Z\gamma\downarrow$) eine Menge von Wassergehalten, die bei derselben Dampfspannung nebeneinander bestehen, und also im Gleichgewicht sein können. Man braucht nur eine Linie gleicher Dampfspannung zu ziehen, um diese Werte zu finden¹ (schematische Fig. 3).

Eine merkwürdige Folgerung dieses Satzes ist, daß, wenn zwei Mengen (a und b) desselben Gels Z mit verschiedenem Wassergehalt nebeneinander in geschlossenem Raum gestellt werden und ins Gleichgewicht kommen, ihr Wassergehalt sich ausgleicht oder verschieden bleibt, je nachdem die Endgehalte von a und von b Punkte eines umkehrbaren Kurventeils werden können oder nicht. Die folgende Tabelle bestätigt diesen Schluss. Zu bemerken ist dabei, daß der Z -Gel dieses Versuches scharf getrocknet und sehr alt geworden war, also wohl einen Bau besaß, der sich nicht mehr durch die Zeit, oder durch Wiederwässerung und Entwässerung änderte.

$a\uparrow$ nimmt Wasser auf. $b\downarrow$ giebt Wasser ab.

Wassergehalt im Anfangszustand		Differenz	Wassergehalt im Endzustand		Differenz
$a\uparrow$	$b\downarrow$		a	b	
0.2	0.85	0.65	0.6 ⁷	0.6 ⁴	0.0 ³
0.3	1.15	0.85	0.8	0.8 ⁷	0.0 ⁷
0.24	1.7	1.46	0.9 ³	1.1 ³	0.2 ¹
0.49	2.27	1.78	1.0	1.2 ⁵	0.2 ⁵
0.95	2.28	1.33	1.2 ⁶	1.6 ⁸	0.4 ²
1.26	2.47	1.21	1.4 ⁴	1.9 ⁸	0.5 ⁴
1.33	2.27	0.94	1.5 ¹	2.0 ⁴	0.5 ³
1.4	2.66	1.26	1.6	2.0 ⁸	0.4 ⁸
1.56	2.27	0.71	1.6 ⁵	2.1 ⁸	0.5 ³

Der ganze Wassergehalt und der daraus zu erreichende Endzustand beherrschte also die Erscheinung, nicht die ursprüngliche Differenz. Als aus der Summe des in beiden Mengen vorhandenen Wassers der Endzustand erreicht wurde, wobei der Wassergehalt unter $\pm 0.75 \text{ H}_2\text{O}$ blieb, glich sich die Differenz aus, die beiden Gels bekamen gleichen Wassergehalt. Es wurden also Punkte der Kurve $Z\alpha\downarrow$ und $Z\alpha\uparrow$ erhalten, die zusammenfielen. Wenn je-

¹ Man kann diesen Fall verwirklichen, indem man verschiedene Mengen desselben Gels durch Entwässerung und Wiederwässerung zwei oder mehrere Punkte auf dieser Linie erreichen läßt.

doch aus dieser Summe ein Endzustand erreicht wurde mit einem höheren Wassergehalt (höher als ± 0.75) derart, daß zwei zusammengehörige Punkte — auf der Kurve $Z\beta\uparrow$ und auf $Z\alpha\beta\downarrow$ oder $Z\gamma$ — erhalten wurden, dann glich sich die Differenz nicht aus. Alle zusammengehörigen Paare dieser also erreichten Punkte müssen erstens sich als Punkte der für denselben Gel (nach der gewöhnlichen Methode) bestimmten Kurven $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ herausstellen und zweitens denselben Dampfdruck auf den Kurven aufweisen. Das ist wirklich der Fall, wie Fig. 17 deutlich macht. Die Punkte der Wiederwässerungs- und der Wiederentwässerungskurve, welche für diesen Gel vorher bestimmt waren, sind angedeutet: durch das Zeichen \vee für $Z\downarrow$, das Zeichen \wedge für $Z\uparrow$, das Zeichen \times , wenn $Z\downarrow$ mit $Z\uparrow$ zusammenfiel — und die obigen Zahlen von a und b sind durch einen Kreis angedeutet. Die zusammengehörigen Punkte von a und b sind in der Figur durch punktierte Linien verbunden und diese Linien ergeben sich als horizontale Linien gleichen Dampfdruckes. Die zwei Punkte bei 9.1 mm — a mit 0.64 und b mit 0.67 H_2O — sind zufälligerweise auch Punkte, die nach der gewöhnlichen Methode bestimmt waren; sie sind mit einem doppelten Kreis angedeutet. Dieses Zusammenfallen bietet eine wichtige Bestätigung des obigen.

Diese Kurven und die Versuchsreihe der Tabelle auf S. 279 gehören zu meinen ersten Bestimmungen, als ich von allen später entdeckten Gesetzen noch keine Kenntnis und gar keine Ahnung hatte. Die Versuchsreihe wurde eben angestellt in der Vermutung, daß zwei Gels von verschiedenem Wassergehalt nicht nebeneinander bestehen können, was bei zwei chemischen Hydraten desselben Salzes wohl möglich ist, sondern daß sie ihren Wassergehalt ausgleichen. Da kam also zuerst die Erscheinung der Hysteresis zum Vorschein, die mir damals natürlich vollständig unerklärlich war, und erst viel später in ihrer Bedeutung erkannt wurde.

Aus der schemat. Figur 3 lassen sich alle Fälle voraussagen, die auftreten können, wenn gleiche oder verschiedene Mengen (auf 1 Mol. SiO_2 berechnet) desselben Gels (Mengen I und II) mit verschiedenem Wassergehalt (I mit einem niedrigerem Wassergehalt als II), und auf derselben oder verschiedenen Kurven der Figur OO_1O_2O gehörig, bis zum Gleichgewicht im abgeschlossenen Raum zusammen sind.

Wenn (schemat. Fig. 3) Gel I einem Punkt auf $Z\alpha$ entspricht (oder auf $Z\gamma$) und Gel II einem Punkt auf derselben oder einer

der andern Kurven, und wenn Gel II soviel Wasser an Gel I abgeben kann, daß er selbst auf $Z\alpha$ (oder $Z\gamma$) kommt, ohne daß Gel I $Z\alpha$ (oder $Z\gamma$) verläßt, dann gleicht sich die Zusammensetzung aus.

Wenn Gel I beim Gleichgewicht auf $Z\beta$ kommt, in p_1 , p_2 oder p_3 , muß Gel II in q_1 auf $Z\alpha\beta$, q_2 , oder q_3 auf $Z\gamma$ kommen.

Wenn Gel I einem Punkt p_4 von $Z\alpha\beta\downarrow$ ¹ entspricht, und Gel II einem Punkt q_4 von $Z\beta\uparrow$, dann bewegt sich Gel I der Kurve $p_4O_2\uparrow$ entlang, der Gel II der Kurve $q_4O_1\downarrow$ entlang, und das Gleichgewicht wird sich einstellen, wenn I und II einen Punkt auf derselben horizontalen Linie erreicht haben. Z. B. r_1 und r_2 . Wo diese horizontale Linie liegt, hängt von dem ursprünglichen Gehalt und von den Mengen von I und II ab.

Alle übrigen Fälle lassen sich leicht herausfinden.

Der merkwürdigste Teil ist gewiß derjenige, wobei Gel I mit dem niedrigeren Gehalt auf $Z\beta\uparrow$ liegt (z. B. in p_3), und der Gel II mit dem höheren Gehalt auf $Z\alpha\beta\downarrow$ (z. B. in q_5). Gleichgewicht tritt dann ein auf irgend einer horizontalen Linie, z. B. in s_1 und s_2 (oder z. B. s_3 und s_4). Also geht Wasser von dem wasserärmeren Gel nach dem wasserreicheren Gel über, bis sie gleiche Dampfspannung erreicht haben. Diese scheinbar paradoxe Erscheinung kommt daher, weil I ursprünglich eine höhere Dampfspannung (ein schwächeres Bindungsvermögen) besitzt als II. Der folgende Versuch bestätigt diese Folgerung.

Vom Gel No. 52 (A, sehr alt) wurden zwei fast gleiche Mengen I und II abgewogen. Gel I wurde auf einen Punkt von $Z\beta\uparrow$ gebracht mit dem Gehalt 1.6 H₂O (erhalten durch Entwässerung bis O_0 und Wiederwässerung bis zu diesem Punkte). Gel II wurde auf einen Punkt von $Z\alpha\beta\downarrow$ mit dem Gehalt 2.0 H₂O gebracht (durch Wiederwässerung bis O_3 und Wiederentwässerung bis zu diesem Punkte). Danach wurden I und II nebeneinander gestellt in einem engen Raume, bis sich Gleichgewicht einstellte.

Ich erhielt:

	Anfänglicher Gehalt	Gleichgewichtsgehalt	Verlust oder Gewinn
Gel I	1.6 H ₂ O	1.4 H ₂ O	-0.2 H ₂ O
Gel II	2.0 H ₂ O	2.2 H ₂ O	+0.2 H ₂ O

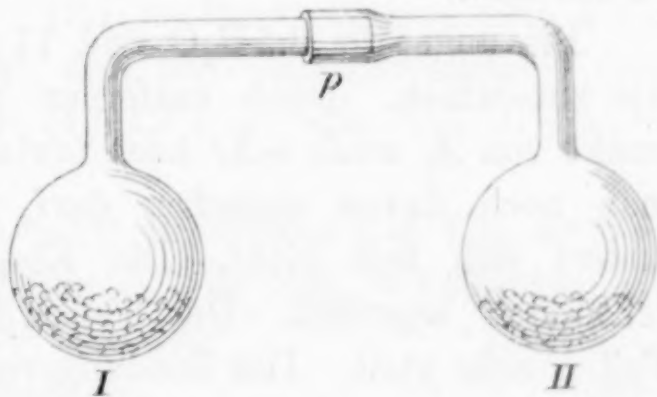
¹ Oder von $Z\alpha\beta\downarrow$. Das gilt auch für das folgende.

Es war also wirklich Wasser von I nach II übergegangen.

Man könnte noch den Einwand machen, daß diese Gleichgewichtszustände nicht dauernd wären, obgleich die Versuche ergaben, daß in gleichen Zeiten eine regelmäßige Abnahme des Massenverlustes stattfand, und das Gewicht dann einige Tage sich nicht merklich änderte. Freilich haben zwei Versuche, die 3 und 5 Jahre fortgesetzt wurden, gelehrt, daß in den ersten Monaten oder im ersten Jahre noch eine Nachwirkung stattfand, und also das Wasserverbindungsvermögen auf $Z\beta\uparrow$ noch sehr langsam zunahm. Nachher hörte diese auf, oder wurde wenigstens verschwindend klein.¹ Im obigen Versuch ist der Gleichgewichtsgehalt 1.4 und 2.2 H_2O ein volles Jahr konstant geblieben.

Auf diese langsame Nachwirkung komme ich in § VIe zurück.

¹ In die zwei Kugeln I und II des nebengezeichneten Apparates wurden zwei gleiche Mengen desselben sehr fein gepulverten Gels von verschiedenem Wassergehalt gebracht; in I mit 2.28 H_2O einem Punkt der nicht umkehrbaren Kurve $Z\beta\uparrow$, in II mit 1.65 H_2O ebenso einem Punkt von $Z\beta\uparrow$ entsprechend. Die Differenz betrug 0.63 H_2O . Die Röhrenenden bei p waren luftdicht aufeinander geschliffen, so daß sie getrennt und jede Kugel einzeln gewogen werden konnten. Der Apparat verblieb in einem nach Norden gelegenen Zimmer, worin Temperaturwechsel nur langsam stattfand.



Bei diesem Versuch entsprach 0.01 Mol. H_2O einem Gewicht von 2.3 mgr.

Nach 3 Tagen	} waren übergegangen von I nach II	0.006 Mol. H_2O
„ 11 „		0.014 Mol. H_2O
„ 14 „		0.011 Mol. H_2O
„ 3 Monaten		0.047 Mol. H_2O
„ 2 Jahr 4 Mon.		0.122 Mol. H_2O
„ 2 Jahr 4 Mon.		nichts

Summa 5 Jahre 0.20 Mol. H_2O

so daß nach einem Zeitraum, zwischen $\frac{1}{2}$ Jahr und 2 Jahren gelegen, die Differenz noch $0.63 - 2 \times 0.20 = 0.23 H_2O$ betrug und dann mehr als zwei Jahre konstant blieb; II befand sich noch auf $Z\beta\uparrow$ und I hatte sich auf einer Zwischenkurve \downarrow bewegt.

In einem andern Versuch wurden zwei Schälchen (III und IV) mit derselben Kieselsäure von verschiedenem Gehalt in einem engen abgeschlossenen Raum und einem dunkeln Schrank im obenerwähnten Zimmer aufgestellt. Sie

§ 6. Modifikationen des Gels.

a. Allgemeines.

Wie oben schon erwähnt, erfährt der Gel verschiedene Einflüsse: 1. durch die Art der Bereitung, 2. durch die Zeit, 3. durch Erhitzung, Modifikationen, die sich beim auf folgenden Gang \downarrow , \uparrow , \downarrow verraten. Auch die Geschwindigkeit, womit die Entwässerung stattfindet, ändert den Lauf der Kurven.

Zur Orientierung scheint es mir erwünscht, erst den Fall zu behandeln, wo die Einflüsse von Bereitungsart, langsamem Entwässerungsgang und Alter am stärksten hervorgetreten sind; nämlich ein Gel A_7 (siehe die Bereitung S. 239), der 1 Jahr alt geworden und der überdies langsam¹ entwässert ist. Wie oben beschrieben, ist dieser nicht ein glasheller, zusammenhängender Klump, sondern eine krümmelig-körnige Masse.

Die Kurven dieses Gels kommen auf Fig. 2 vor, neben den Kurven des glashellen A_1 (frisch). Die Vergleichung ist also leicht zu machen.

Bis ungefähr $3.5\text{H}_2\text{O}$ und 11 mm fallen $A_1\downarrow$ und $A_7\downarrow$ so gut wie zusammen. Dann entfernen sie sich schon. Der Umschlagspunkt von A_7 muß sehr hoch (zwischen 3.5 und $3\text{H}_2\text{O}$) liegen, wenn man noch davon sprechen darf, denn die Richtung der Kurve ändert sich fast nicht. Die Koagulation in O ist also im Verschwinden begriffen. Der Teil $\alpha\beta$ ist außerordentlich lang, der Teil α sehr steil. Das Bindungsvermögen ist sehr geschwächt, mit demjenigen von A_1 (frisch) für gleiche Drucke verglichen. $Z_7\alpha\uparrow$ und $Z_7\alpha\downarrow$ fallen bis 6 mm mit $A_7\alpha$ zusammen, jedoch bis zu einem nicht höheren Gehalt als etwa $0.5\text{--}0.6\text{H}_2\text{O}$. $Z_7\beta\uparrow$ ist nur wenig

wurden nach $4\frac{1}{2}$ Monaten so gut wie konstant befunden, denn nach 3 Jahren hatte der Gel mit dem kleinsten Gehalt nur unbedeutend im Gewicht zugenommen.

	Anfang	Nach $4\frac{1}{2}$ Monaten	Nach 3 Jahren
III.	3.92 auf $Z\gamma$	2.7 auf $Z\gamma$	2.7
IV.	1.6 auf $Z\beta\uparrow$	2.15 auf $Z\beta\uparrow$	2.16
Differenz	$2.3\text{H}_2\text{O}$	$0.45\text{H}_2\text{O}$	$0.44\text{H}_2\text{O}$

¹ Der Gel verblieb 70 Tage bei 12.2 mm, 14 Tage bei 11.6 mm, 10 Tage bei 10.6 mm, 8 Tage bei 10 mm, 7 Tage bei 9.5 mm und dann noch 21 Tage zusammen unter Aussetzung von Drucken bei 9, 8.6, 8.1, 7.2, 6.2, 5.2, 4.26, 2.9, 1.85, 0.8 mm. Im Ganzen 4 Monate 9 Tage.

von $A_7\alpha\beta\downarrow$ entfernt. $Z_7\alpha\beta\downarrow$ fällt wieder fast mit $A_7\alpha\beta$ zusammen. Merkwürdig ist es, daß $Z_7\alpha\beta\uparrow$ und \downarrow so lang wird. Viel Wasser wird durch Z_7 wieder absorbiert ($3.5-3.6\text{H}_2\text{O}$), viel mehr als durch Z_1 (vom frischen Gel A_1). Der Punkt O_2 liegt sehr hoch, bei etwa 11^6mm . $Z_7\gamma$ ist sehr kurz.

Die Kurvenfigur zwischen $A_7\downarrow$ und $Z_7\uparrow$ ist also noch erhalten, jedoch sehr verengt und ausgedehnt.

Berücksichtigt man dabei, daß derselbe Gel A_7 (frisch und schneller entwässert) höhere Gehalte aufweist (für dieselben Drucke) und überdies deutlicher und bei einem niederen Drucke den Punkt O zeigte, als dieses bei dem Gel A_7 (alt) der Fall war (etwa zwischen 8^5 und 8 mm und bei einem Gehalt von $\pm 2.0\text{H}_2\text{O}$), so läßt sich annehmen, daß eine lange Zeitwirkung schließlich veranlassen würde, daß die Kurven $Z\beta\uparrow$ und \downarrow fast zusammenfielen.

Bei dieser Annahme würde die ganze Kurvenfigur sich einer einzelnen umkehrbaren Linie nähern, wie diese auf der schematischen Figur 4 (a) links gezeichnet ist.

In der Wirklichkeit bleiben natürlich Punkt O_2 und eine kleine $Z\gamma$ -Kurve bestehen; $Z\beta\uparrow$ nähert sich nur einer Asymptote. Den sehr hohen Gehalt von $\pm 4\text{H}_2\text{O}$ bei 12^7mm habe ich schon bei meinen Versuchen erhalten.

Das Wasser ist sehr schwach in diesem Gel (A_7 , alt) gebunden; es hat sich ersichtlicherweise von der Gelsubstanz viel mehr getrennt, als es bei A_1 der Fall ist.

Zwischen den zwei Kurvensystemen:

1. Von demjenigen frischen Gel A_1 , der den niedrigsten Umschlagspunkt O und die höchsten Werte auf der $A\alpha\downarrow$ -Kurve besitzt;
2. von dem Gel A_7 (alt)

liegen alle Kurven der übrigen untersuchten Gels verschiedener Bereitung (A_1, A_3, A_5, A_7), verschiedenen Alters und verschiedener Entwässerungsgeschwindigkeit.

Es hat sich herausgestellt, daß die obengenannten Faktoren, die das Bindungsvermögen und den Umschlagspunkt beeinflussen, nicht von einander unabhängig sind. Aus einer sie umfassenden theoretischen Ansicht können diese Einflüsse noch nicht abgeleitet werden; sie müssen also jeder für sich betrachtet werden.

b. Einfluß der Bereitungsweise.

Dieser Einfluß zeigt sich erst beim Umschlag und bei der darauffolgenden Entwässerung; denn wie schon auf Seite 251 gesagt —

die Kurve $A\beta\downarrow$ ist bei allen Gels (frisch oder alt) wenig verschieden.

Vergleicht man den Umschlagspunkt O und die Werte der Kurve $A\alpha\downarrow$ bei den frischen Gels mit einander, sowohl beim schnellen als beim langsamen Gang, dann ergibt sich daraus, daß in dem Gel, der aus einer verdünnteren alkalischen Lösung von SiO_2 — also langsamer und mit Einschließung von mehr Wasser — koaguliert ist, der Umschlag später stattfindet und die Kurve $A\alpha$ höhere Wasserwerte hat, als desjenigen Gels, der sich momentan aus einer konzentrierten Lösung gebildet hat. Das micellare Wasser ist also im ersten Falle stärker gebunden (vergleiche nachstehende Tabelle).

	Gels (frisch)	Umschlags- punkt	Wassergehalt auf der Kurve $A\alpha$ (*)
Nach schnellem Gang der Entwässerung			
No. 12—18	A_1 (4. Bereitung)	4.5—5 mm	1. Gröfse
No. 4	A_1 (3. Bereitung)	5 ⁵ mm	3.—4. Gröfse
No. 85, 86	A_7 (Umschlag schon nach 18 Tagen)	± 8.7 mm	6.—7. „
Nach langsamem Gang der Entwässerung			
No. $\left\{ \begin{smallmatrix} 7-11 \\ 19, 21, \\ 22 \end{smallmatrix} \right\}$	A_1 (4. Bereitung)	5—6 mm	2.—4. Gröfse
No. 5	A_1 (3. Bereitung)	6—6 ⁵ mm	5. Gröfse
No. $\left\{ \begin{smallmatrix} 72, 73, \\ 75, 76 \end{smallmatrix} \right\}$	A_3 und A_5	6 ² —6 ⁵ mm	3.—5. Gröfse
No. 87	A_7	± 10 mm	7.—8. Gröfse

(*) Siehe Fig. VI.

Da der Gel A_1 der 4. Bereitung, der mit einer noch größeren Menge Wasser koaguliert war als der Gel A_1 der 3. Bereitung, diesen letzteren noch in betreff von Umschlagsdruck und Gröfse von α übertrifft, so folgt daraus, daß auch in dieser Hinsicht eine gewisse Labilität anzunehmen ist.

Das Alterwerden der Gels erhöht bei allen den Umschlagspunkt und erniedrigt die Werte der Kurve $A\alpha$, wie im folgenden Abschnitt entwickelt wird. So nähern sich die Gels A_3 und A_5 , die ein Jahr alt waren, dem schnell entwässerten A_7 , und steht A_1 , der zwei Jahre alt und am meisten modifiziert war (No. 50—54), demselben sehr nahe.

A_7 nach langsamem Entwässerungsgang steht auch dem letztgenannten Gel nach.

A_5 (9 Monate alt) zeigte die merkwürdige Erscheinung, daß er bei einem Gehalt zwischen 4 und $2H_2O$, noch vor dem Umschlag, seine glasartige Beschaffenheit (Durchsichtigkeit) verlor und ein körniges Ansehen bekam, das an A_7 erinnerte, der bei seinem Entstehen schon nicht durchsichtig, sondern körnig ist. Die Trübung beim Umschlage wurde dadurch weniger deutlich.

Aus alledem folgt, daß A_7 schon bei seinem Entstehen den Bau besitzt, der bei A_3 und A_5 nach langer Zeit, bei A_1 nach noch längerer Zeit erhalten wird.

Noch ist hervorzuheben, daß A_7 den Einfluß des Alters rasch erfährt und nach der Entwässerung sein Vermögen, wieder Wasser zu absorbieren, in viel kürzerer Zeit durch ein sanftes Glühen verliert, als die anderen Gels.

Die Eigenschaften der aus anderen Lösungen abgeschiedenen kolloidalen Kieselsäuren sind noch sehr unvollständig bekannt, jedoch genug, um zu beweisen, daß sie dem Gel A ähnlich sind (siehe § VII).

c. Einfluß der Geschwindigkeit der Entwässerung.

Eine Menge von beobachteten Unregelmäßigkeiten verschwand erst, nachdem bemerkt war, daß bei dem frischen oder wenigstens durch das Alter noch wenig modifizierten Gel eine schnellere Entwässerung die Kurve $A\beta\downarrow$ zurückgehen läßt.

Der langsamste Gang der Entwässerung für jeden Punkt der Kurve ist derjenige, wobei der Gel den hinter einander (vom Druck $\pm 12^5$ mm an) folgenden, um ± 1 mm abnehmenden Drucken bis zum Umschlag ausgesetzt ist. Die Zahlen des dabei erhaltenen Wassergehaltes stehen in der zweiten Spalte von Tabelle V. Der schnellste Gang für jeden Punkt der Kurve ist derjenige, wobei der Gel sogleich dem Drucke dieses Punktes ausgesetzt wird. Das Gleichgewicht wird dann für diesen Punkt in der kürzesten Zeit

erreicht.¹ Die letzten in jeder horizontalen Reihe stehenden Zahlen (Tab. V) geben das dabei erhaltene Gleichgewicht an.

Der allerschnellste Gang ist natürlich derjenige, wo der Anfangsdruck am wenigsten sich vom Druck des Umschlagspunktes entfernt.

Dazwischen (Tab. V) liegen die übrigen Gänge, die um so schneller sind, je nachdem der Anfangsdruck weniger vom Druck des zu bestimmenden Punktes differiert.

Zum Nachspüren des Einflusses einer schnelleren Entwässerung eigneten sich besonders die Gels derselben Bereitung, die frisch oder nur wenige Monate alt waren und also den Einfluß des Alters noch nicht oder nur wenig erfahren hatten. Darum wurden zwei Serien von Entwässerungsversuchen angestellt, in denen die Anfangsdrücke zwischen 10⁶ und 6 mm lagen: 1. mit einem frischen Gel A_1 (4. Bereitung), 2. mit einem 3 Monate alten Gel A_1 (3. Bereitung).

Die dabei erhaltenen Kurven $A_1 \downarrow$ kommen auf Fig. 7 und 8 vor.²

¹ Z. B. frischer Gel A_1 (geprefst) mit 19 Mol. H₂O Gehalt.

		Langsamster Gang		Schnellster Gang	
Gleichgewicht annähernd erreicht beim Druck von 6 ² mm		nach 126 Tagen		nach 8 Tagen	
²	Fig. 7	Fig. 8	Tab. XI	Tab. XI	Tab. XI
Anfang der Entwässerung beim Druck von	Geprefster Gel A_1 (4. Bereitung) frisch	Gel A_1 (3. Bereitung) 3 Mon. alt	Gel A_1 (4 u. 5. Bereit.) frisch	Gel A_1 (alt)	A_5 (9 Mon. alt)
10 ⁶	No. 20	No. 23			
10	—	" 24	No. 63		
3 ⁵	No. 12	" 25		No. 62 (5 M.) No. 35 (9 M.)	
9 ¹	No. 13, 16	" 26	No. 68, 67 (Fig. 12)		No. 81 Fig. 9.
8 ⁷	—	" 27		No. 61 (5 M.)	
8 ¹	—	" 28	No. 66 (Fig. 13)	No. 57 (2 ¹ / ₂ J)	
7 ²	No. 18, 14	" 29	No. 65 (Fig. 12)	No. 60 (5 M.)	
6 ²	—	—	No. 64	No. 59 (5 Mon.) (Fig. 12)	

Aus den Tabellen V (letzte Spalte) und XI (fünfte Spalte) und Fig. 7 und 8 ist es ersichtlich, daß die Punkte der Kurve $A\beta\downarrow$ beim schnellsten Gang für jeden Punkt der Kurve (zwischen 10^6 und 6 mm) einen Gehalt haben, der um $0.2-0.4\text{H}_2\text{O}$ von dem Gehalt beim langsamsten Gang differiert.¹ Daß die Differenz um so geringer, je nachdem der Gang langsamer ist, zeigen die Zahlen in den aufeinanderfolgenden Spalten von Tabelle V.

Die Kurve $A\beta\downarrow$ bekommt einen um so steileren Verlauf, je nachdem der Anfangsdruck niedriger genommen wird. Der Umschlagspunkt O wird durch die schnelle Entwässerung nicht verfrüht, eher verzögert. Die niedrigsten O -Punkte (4.7 mm, $1.4^5\text{H}_2\text{O}$)

Dazu kommt 3. noch eine Reihe Zahlen (annäherndes Gleichgewicht) für 13 Gels bei verschiedenen Anfangsdrucken, zwischen 6.2 und 10 mm erhalten. Die 4. Spalte der Tabelle XI enthält diese Zahlen; die 5. Spalte giebt die Differenzen zwischen diesen Wassergehalten nach schnellster Entwässerung, und den beim langsamstem Entwässerungsgang erhaltenen (bei denselben Gels).

Weiter umfaßt die Tabelle V nicht allein die Zahlen dieser Versuchsreihen, sondern auch die Zahlen aller übrigen Entwässerungsbestimmungen der verschiedenen Gels (frisch oder alt) bei verschiedener Geschwindigkeit des Ganges, insofern es die Kurve $A\beta\downarrow$ anbetrifft, und immer für angenähertes Gleichgewicht. Die Umschlagspunkte sind nicht angegeben. Die Zahlen der Tabelle gelten also nur für jeden Gel, insoweit bei demselben der Umschlag noch nicht stattgefunden hatte und also noch Punkte auf der Kurve $A\beta\downarrow$ zu verwirklichen waren.

¹ Man bedenke, daß die Genauigkeit der Bestimmungen bei den höheren Gehalten (über $2\text{H}_2\text{O}$) nicht größer ist als $\pm 0.05\text{H}_2\text{O}$. Übrigens wurde eine gewünschte Kontrolle auf die Richtigkeit dieser Zahlen bei einer Serie von Versuchen erhalten, die im folgenden Abschnitt behandelt werden (Tabelle XI).

In diesen Versuchen wurden die Gels nach einer schnelleren oder nach einer langsameren Entwässerung während einer sehr langen Zeit demselben Druck ausgesetzt.

	Wasserverlust
Nach langsamer Entwässerung (Anfang 10^6 mm) 1 Jahr beim konstanten Druck von 7—9 ⁵ mm (3 Versuche)	± 0.5
Nach schneller Entwässerung 1 Jahr beim konstanten Druck von 6—10 mm (12 Versuche)	± 0.3
Differenz: ± 0.2	

Diese Differenz ist wenig verschieden von der aus allen Versuchen in der Tabelle V abgeleiteten Differenz zwischen dem Wasserverlust nach langsamem und nach schnellem Gang. Es ergab sich dafür, wenn man die Zahlen nimmt, die bei dem Anfangsdruck 10^6 mm gehören: $\pm 0.25\text{H}_2\text{O}$.

sind dann auch beim frischen Gel A_1 nach schnellster Entwässerung erhalten, besonders wenn der Anfangsdruck niedrig war.¹ Die Kurve $A_1\alpha\beta\downarrow$ ist dementsprechend kürzer. Der Kurventeil $A_1\alpha$ ist bei den Versuchen der ersten Serie (der frische Gel) von der ersten bis zweiten Gröfse. Übrigens entspricht die Lage der Punkte O_1, O_2, O_3 , und der Lauf der Kurven $Z\beta\uparrow$ und $Z\gamma\downarrow$ (also die Kurvenfigur OO_1O_2O) der Lage des Umschlagspunktes in Übereinstimmung mit den Schlüssen auf S. 259, Zeile 10).

Es läfst sich hieraus ableiten, dafs die schnellere Entwässerung:

1. die Werte des Wassergehaltes auf $A\beta\downarrow$ erniedrigt, verglichen mit dem Gehalt nach langsamer Entwässerung bei denselben Drucken, und dafs sie also die Abnahme des Bindungsvermögens für dieses Wasser befördert;

2. dafs sie dagegen das Auftreten des Umschlagspunktes eher verzögert als befördert und das Bindungsvermögen für das micellare Wasser auf der Kurve $A\alpha\downarrow$ nicht abschwächt.

d) Einflufs der Zeit.

Um diesem Einflufs nachzuspüren, war es zunächst nötig, zu untersuchen, was geschah, wenn der Gel während einer langen Zeit einem gewissen konstanten Dampfdrucke ausgesetzt wurde, bevor der Umschlag stattgefunden hatte (s. S. 250), und also noch auf der Kurve $A\beta\downarrow$ verweilte. Es mußte sich dann herausstellen, ob überhaupt ein Gleichgewicht auf der Kurve $A\beta\downarrow$ nach längerer Zeit erreichbar sei, und welche Gestalt die Kurven $A\alpha\beta$, $A\alpha$ und die Z -Kurven dann bekämen.²

¹ Die beste Methode also, um den Umschlagspunkt zu erniedrigen und eine hohe $A\alpha$ -Kurve zu bekommen, ist eine Entwässerung des geprefsten und frischen Gels bei möglichst niedrigem Druck. Dann wird die Kurve $A\alpha\beta\downarrow$ sehr kurz.

² Zu den Versuchen wurden benutzt:

Gel A_1 , geprefst, frisch mit $\pm 17\text{H}_2\text{O}$ (5. Bereitung), No. 64—71.

Gel A_1 , geprefst, 5 Monate alt, mit $\pm 20\text{H}_2\text{O}$ (4. Bereitung), No. 59—63.

Gel A_1 , geprefst, 1 Jahr alt, mit 3 und $4.6\text{H}_2\text{O}$ (1. Bereitung), No. 43, 44.

Gel A_5 , 10 Monate alt, mit $\pm 50\text{H}_2\text{O}$, No. 83, 84.

Gel A_7 , frisch, mit $22.7\text{H}_2\text{O}$, No. 89.

Die Dampfdrucke wechselten zwischen 6 und 12 mm. In 13 Versuchen wurde der Gel sogleich dem Versuchsdruck ausgesetzt. In 3 Versuchen, wo der Versuchsdruck 7^2 , 8^6 und 9^5 mm betrug, wurde der Gel vorher bei den höheren Drucken allmählich zum angenäherten Gleichgewicht entwässert, bevor er dem Versuchsdruck ausgesetzt wurde.

Von 3 Versuchen sind alle Wägungen mitgeteilt in Tabelle X; die übrigen

Es ergibt sich aus den Versuchen (Tab. X—XII), daß, nachdem ein nach S. 241 angenähertes Gleichgewicht erhalten ist, noch ein, jedoch mit der Zeit stark abnehmender Verlust stattfindet. Bei den Versuchen, in denen die Entwässerung mit dem schnellsten Gang stattgefunden hat, nimmt dieser Verlust in den ersten 4 Monaten regelmäßig ab. Bei den Versuchen, in denen die Entwässerung mit langsamem Gang stattgefunden hat, dauert die regelmäßige Abnahme länger, etwa 8 Monate. In den folgenden Monaten ist der sehr geringe Verlust unregelmäßiger, ausgenommen Gel A_7 , No. 89 und A_5 , No. 80 und 81.

Der Verlust betrug nach den sehr gut übereinstimmenden Zahlen der Tabelle XI:

	Millimeter	nach 2 Monaten H_2O	nach 1 Jahr H_2O	nach $1\frac{1}{2}$ Jahr H_2O	nach $2\frac{1}{2}$ Jahren H_2O
Nach S. E. G. *	6—9	$\pm 0.1-0.2$	$\pm 0.15-0.28$	$\pm 0.15-0.3$	
„ „	10	0.2	0.4		
„ L. E. G. **	7—12 ²	$0.25-0.3$	$\pm 0.4-0.48$	$\pm 0.43-0.55$	$0.45-0.55$

* Nach schnellem Entwässerungsgang.

** Nach langsamem Entwässerungsgang.

also im ganzen 0.3 (schnellem Entwässerungsgang) bis 0.55 Mol. H_2O (langsamem Entwässerungsgang) nach $1\frac{1}{2}$ Jahren. Nur bei 3 Versuchen ist die Zeit ausgedehnt bis zu 2 und 3 Jahren, bei hohen Drucken von 12^2 , 11^6 , 10^6 mm. Im letzten Jahre war der Verlust sehr klein oder Null. Es läßt sich also annehmen, daß: wenn auch der Verlust nicht aufhört, er doch nach 2 Jahren verschwindend klein wird. Was die Differenz zwischen dem Verluste nach schnellem und langsamem Entwässerungsgang anbetrifft, so wurde schon auf S. 279 Anm. mitgeteilt, daß diese mit der in allen Entwässerungsversuchen erhaltenen übereinstimmt.

Die Gels wurden nach der langen Aussetzung (3 Monate bis $1\frac{1}{2}$ Jahr) weiter auf die übliche Weise entwässert, wieder gewässert und wieder entwässert. Gleichgewicht auf der Kurve $A_1\beta\downarrow$ war jetzt rasch zu erhalten.¹ Dieselben Kurvenfiguren wurden wie früher er-

ergaben ähnliche Verlustzahlen, weshalb ich die ausführliche Mitteilung unterlasse; die Verluste nach 2, 4, 8, 10, 12 Monaten, 1—3 Jahren, sind zusammengestellt in Tabelle XI.

¹ Das Gewicht blieb 1—2 Tage konstant. Länger wurde die Aussetzung nicht fortgesetzt.

halten, wie Fig. 12, 13, 14 (auch die punktierte Kurve Fig. 9) anschaulich machen. Zur Orientierung ist die Kurve $A\beta$ des langsamsten Ganges zugefügt. Die Punkte a in derselben entsprechen also dem Gehalt, der bei diesem Gang unter dem Versuchsdruck erhalten ist (sie sind der Tabelle IV entnommen oder in besonderen Versuchen bestimmt); die Punkte b betreffen den Gehalt nach schnellem Entwässerungsgang; die Punkte c den erhaltenen Gehalt nach langer Aussetzung einen konstanten Druck. Die horizontale Linie abc ist also der Verlust bei langer Aussetzung nach langsamem Entwässerungsgang. Die Linie bc dasselbe nach schnellem Entwässerungsgang.¹ Die Punkte O, O_1, O_2, O_3 haben die bekannte Bedeutung.

Wird von einem Punkte der Linie abc die Wiederwässerung angefangen, dann wird wieder eine gewöhnliche $A\gamma\uparrow\downarrow$ -Kurve durchlaufen. Ich habe drei solche Kurven bestimmt (s. Fig. 16).

Der Verlust bei der Fortsetzung der Entwässerung bis zum Umschlagspunkte ist jetzt gering geworden, daher wird die Kurve $A\beta\downarrow$ viel steiler. Hat die lange Aussetzung bei dem niedrigen Druck von 6—7 mm stattgefunden (No. 59, 64, 65, 60 Fig. 12 und 13), dann ist die Kurve $Aa\beta$ bedeutend kürzer geworden, wie schon früher bei den Gels 12, 13, 14 nach schnellem Entwässerungsgang gefunden war. Die Gröfse der Kurve $Aa\downarrow$ entspricht dem Drucke des Umschlagspunktes auf die stets beobachtete Weise. Je früher also der Umschlag eintritt, um so niedriger ist die Gröfse von a (s. Tabelle XII).

Der Umschlagspunkt, in dem die Kurven $A\beta\downarrow$ und $Aa\beta\downarrow$ sich schneiden, bleibt in allen Fällen bestehen, und der Lauf der Kurven $Aa, Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ stimmt mit dem früher gefundenen überein. Die Kurven Aa und $Z\gamma$ sind umkehrbar. Vom Punkte O aus sind die Kurven $Aa\beta\downarrow$ und $Z\beta\uparrow$ nur umkehrbar in der Reihenfolge von O, O_1, O_2, O_3, O .²

¹ Die bei verschiedenen Drucken in gleichen (sehr langen) Zeiten erreichten Punkte c können selbstverständlich nicht von einem selben Gel erhalten werden; für jeden Druck ist eine besondere Portion nötig. Die erreichten Punkte c liegen ungefähr in einer Kurve, die für jeden Punkt eine Differenz von 0.5 bis 0.3 H₂O mit der Kurve $A\beta\downarrow$ (langsamer Entwässerungsgang) besitzt und also einer Kurve $Z\beta\downarrow$ sehr nahe kommen.

² Für die Richtigkeit dieser Sätze, wie auch für die Genauigkeit der Versuche spricht die Beobachtung, daß $Z\gamma\downarrow$ in 6 Versuchen (No. 65, 59, 70, 66, 71, 81) genau oder fast genau wieder durch den Punkt c ging (den Endpunkt der langen Aussetzung), und in 4 Versuchen (No. 35, 62, 67, 69) durch einen nur wenig links davon gelegenen Punkt. Auch die Umschlagspunkte O von $A\downarrow$

Wenn (wie bei No. 59, 65 Fig. 12 und bei No. 64, 60) der Umschlag spät auftritt, bei einem Gehalt von $1.4-1.2\text{H}_2\text{O}$, so daß $A\alpha\beta$ sehr kurz wird, dann wird auch die Kurvenfigur OO_1O_2O verengt. Es entsprechen die Endpunkte O_2 und O_3 einem niedrigeren Gehalt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen auf S. 261—262 (Fig. 10).

Aus alledem folgt, daß der Verlust, welcher sonst zwischen einem Punkte a von $A\beta\downarrow$ und dem Punkte O — also bei abnehmenden Drucken — in kurzer Zeit stattfindet, in einer sehr langen Zeit bei dem höheren Druck (im Punkte a) stattfinden kann. Selbst ein Teil des Verlustes auf $\alpha\beta$ kann dazu kommen.

Weil jedoch dieser Verlust noch vor dem Umschlag stattfindet, so muß er nicht umkehrbar sein. Das wird auch durch die Versuche bestätigt; $A\alpha\beta$ wird abgekürzt und die Kurvenfigur OO_1O_2O viel enger, weil der Punkt O jetzt nach links verschoben ist.

Es wird also möglich sein, durch lange Aussetzung eines frischen Gels A_1 einem niedrigen Druck (z. B. 5 mm), die Kurvenfigur OO_1O_2O fast verschwinden zu lassen, so daß auch $Z\beta\uparrow$ fast verschwindet und nur $A\alpha$ und eine $Z\gamma$ -Kurve übrig bleiben. Auf der schematischen Figur 4 stellt die rechtsgezeichnete Kurve b diesen äußersten Fall vor.

Nach der Erforschung der Erscheinungen, die stattfinden, wenn der Gel eine lange Zeit unter Dampfdrucken verweilt, die kleiner als 127 mm sind, muß noch der Modifizierung des Gels nachgespürt werden für den Fall, daß der Gel mit seinem eingeschlossenen Wasser bei $\pm 15^\circ$ aufbewahrt wird und also unter dem Drucke des gesättigten Wasserdampfes verbleibt.

Weil jedoch die Bereitung des Gels und der Gang der Entwässerung einen bedeutenden Einfluß auf den Umschlagspunkt und damit auf den Wassergehalt der Kurve $A\alpha$ ausüben, so hält es schwer, den Einfluß der Zeit (wenn der Gel älter wird) von den übrigen Einflüssen zu trennen. Nur Gels von derselben Bereitung, mit großem Wassergehalt aufbewahrt, die denselben Entwässerungsgang erfahren haben, sind zu diesem Zweck vergleichbar.

Die Vergleichung läßt sich mittels der Tabelle IX und Fig. 10 machen; dabei sind Fig. 11 und 15° zu betrachten, welche die

und von $Z\downarrow$ liegen nahe an einander oder fallen fast zusammen. Ähnliches gilt von den Kurven $A\alpha\beta$ und $Z\alpha\beta$. Die Differenzen im Wassergehalt bei gleichem Druck betrugen nur $0.03-0.05\text{H}_2\text{O}$ bei No. 62; bei No. 70 fast 0.00.

Kurven eines $2\frac{1}{2}$ Jahre alten Gels (2. Bereitung) No. 52¹ und eines $3\frac{1}{2}$ Jahre alten Gels (1. Bereitung) No. 43 enthalten. Der erste ist noch mehr zurückgegangen als der zweite. Die Änderung durch die Zeit ist nicht streng proportional dem Alter, wenn nicht alle Umstände genau dieselben sind. In der Tabelle XI sind darum die Gels derselben Bereitung unter einander gestellt.²

Die Tabelle lehrt, daß das Älterwerden des Gels unter gesättigtem Wasserdampf bei 15° im allgemeinen einen früheren Umschlag und eine niedrigere α -Kurve hervorbringt. Das kommt am deutlichsten zum Vorschein, wenn man den frischen Gel A_1 mit einem 2—3 Jahre alten vergleicht (Fig. 10). Bei allen Gels (A_1 bis A_7) findet dieser Zurückgang des Wasserverbindungsvermögens statt; bei A_1 erst nach längerer, bei A_7 nach kürzerer Zeit. Bei einem Alter von 2—3 Jahren nähert sich der Lauf der Kurven $A_1\alpha\beta$ und α demjenigen von A_7 (frisch), Fig. 2 und 10, wie schon in § VIb (S. 276—277) erörtert ist. Es besteht jedoch keine strenge Proportionalität zwischen dem Alter und diesem Zurückgang.

Die übrigen Faktoren, welche den Gel modifizieren, verdecken dieselbe, namentlich bei den Gels A_1 ,³ die bei den verschiedenen Darstellungsweisen schon vom Anfange an einen Unterschied im Umschlagspunkte zeigten. Überdies ist der Einfluß des schnelleren oder langsameren Entwässerungsganges im ersten Jahre stärker, als der Einfluß des Alters.

Soviel steht fest, daß die Abschwächung des Bindungsvermögens für das micellare Wasser durch die Zeit schon im Gel hervorgebracht wird, während er noch viel Wasser eingeschlossen hält und unter gesättigtem Wasserdampf (12.67 mm) verbleibt. Ob er mit einer größeren oder kleineren Menge eingeschlossenen Wassers aufbewahrt wird ($100-20\text{H}_2\text{O}$), macht keinen merkbaren Unterschied.

¹ Das Muster desselben Gels No. 53 gab ähnliche Kurven — sowie auch No. 50 und 51.

² Es müssen also nur zwei Variablen in Betracht gezogen werden: das Alter und der Anfangsdruck der Entwässerung. Ist dieser letzte derselbe (oder nur wenig verschieden), dann ist das Alter die einzige Variable. Dieser Fall trifft in der Tabelle für A_1 der 3. Bereitung zu; zum Teil auch für A_1 der 2. und der 1. Bereitung. Beim Alter muß noch in Betracht gezogen werden, daß die Entwässerung unter einem höheren Anfangsdruck noch eine bedeutende Zeit erfordert, welche den Zeiteinfluß erhöht.

³ So ist A_1 (2. Bereitung) nach $2-2\frac{1}{2}$ Jahren mehr zurückgegangen als A_1 (1. Bereitung) nach $3\frac{1}{2}$ Jahren. Der Gel A_1 (4. Bereitung) war nach 7 Monaten noch sehr wenig zurückgegangen.

Aus den Ergebnissen der Tabellen IX—XII läßt sich nun das folgende über die Umstände ableiten, unter welchen der Einfluß der Zeit sich am meisten geltend macht. Dazu dient besonders die Tabelle XII, wo die Versuche nach dem Druck und Gehalt des Umschlagspunktes geordnet sind.

Wenn der Gel mit eingeschlossenem Wasser älter wird, unter 12.67 mm Druck, dann schreitet die Zeitwirkung langsam fort. Ebenso wenn der Gel bei Drucken von 12—10 mm mit einem Gehalt von 6—3 H₂O lange Zeit unter diesen Drucken verbleibt. Für niedrige Drucke, wenn der frische Gel nach schnellem Entwässerungsgang einen Wassergehalt unter 2 Mol. H₂O besitzt, ergibt es sich aus Tabelle XII, daß die Zahlen des Umschlagspunktes und der Größe von $A\alpha$ (5. und 6. Spalte) sich in der ersten Stelle nach diesem Gehalt und dem Druck der langen Aussetzung ordnen; in der zweiten Stelle nach der Zeit. Da diese Zahlen den Fortgang der Modifikation gewissermaßen messen, wenn der Entwässerungsgang derselbe ist, so folgt daraus, daß nach schnellem Entwässerungsgang der Zeiteinfluß um so geringer ist, je nachdem der Wassergehalt des Gels (vor dem Umschlag) kleiner ist und dieser Gehalt durch schnellere Entwässerung erreicht ist. Wenn dagegen der Gel erst bei höheren Drucken, also langsam entwässert ist, bevor er einem konstanten Druck (z. B. 7—9 mm) während einer langen Zeit ausgesetzt wird, dann macht sich der Einfluß der Zeit viel mehr bemerkbar (siehe die drei letzten Versuche auf Tabelle XII und noch andere). Daß hier nicht die langsame Entwässerung, die ± 1 Monat dauerte, sondern die Zeit der Aussetzung den Erfolg hervorgebracht hat, lehrt die Vergleichung dieser Versuche mit den früheren, wo der frische Gel ebenso langsam entwässert wurde (unter abnehmenden Drucken jedesmal bis zum angenäherten Gleichgewicht), jedoch nicht eine lange Zeit unter einem konstanten Drucke verblieb.

Langsamer Entwässerungsgang — Anfangsdruck 12—10⁶ mm

	Gel	Konstanter Druck		Umschlagspunkt bei		Größe von $A\alpha$ Mol. H ₂ O
		von mm	während der Zeit von	Druck mm	Gehalt Mol. H ₂ O	
No. 7—11, 20, 22	A_1 (frisch)	—	—	4.5—5	± 1.5	2.—4.
No. 69	A_1 „	7 ²	15 Monat	6.2	1.6	5.
No. 70	A_1 „	8 ²	8 „	7.3	1.9	5.
No. 71	A_1 „	9 ⁵	9 „	8	± 2.0	6.—7.

Aus alledem läßt sich ableiten: 1. daß die Wirkung der Zeit, welche eine Abnahme des Bindungsvermögens für micellares Wasser hervorbringt — weshalb die Gels A_1 , A_3 , A_5 sich dem Gel A_7 nähern und A_7 noch weiter zurückgeht — sich am meisten fühlbar macht, wenn der Gel noch über $2\text{H}_2\text{O}$ Wasser enthält; 2. daß er besonders in dem Stadium, in welchen er langsam entwässert wird, bei einem Gehalt von $\pm 8-2\text{H}_2\text{O}$ für den Zeiteinfluss empfänglich gemacht wird.¹

Bei dem weiteren Entwässern (nach dem Umschlag) und nachdem der Gel bis $\pm 0.2\text{H}_2\text{O}$ entwässert ist, hört die Zeitwirkung nicht ganz auf. Denn obgleich der Kurvenlauf: $\downarrow (OO_1O_0)$, dann $\uparrow (O_1O_2O_3)$, zurück $\downarrow (O_3O)$ mehrmals hinter einander zu verwirklichen ist, so ist doch oft beobachtet, daß die Kurven² etwas zurückgehen — daß also das Bindungsvermögen mit der Zeit noch abnimmt.

Die zwei schon auf S. 275 und 283 beschriebenen äußersten oder Grenzfälle lassen sich jetzt noch besser übersehen.

Wenn ein Gel A_7 (vor der Entwässerung) der Zeitwirkung lange ausgesetzt und nachher entwässert wird u. s. w., dann nähert sich die Kurvenfigur schliesslich einer einzelnen umkehrbaren Kurve, wie sie auf der schematischen Figur No. 4 (a) gezeichnet ist. Das Bindungs- oder Absorptionsvermögen ist in der Weise verringert, daß nur bei höheren Drucken viel Wasser festgehalten und auch wieder absorbiert wird. Bei meinen Versuchen fand diese letzte Menge ihre Grenze bei $\pm 4\text{H}_2\text{O}$.

¹ In Übereinstimmung damit ist das Ergebnis der Versuche No. 7—11 und 10—22. Sie betreffen denselben frischen Gel A_1 (4. Bereitung). Obgleich dabei langsam entwässert wurde (bei jedem Druck bis zum angenäherten Gleichgewicht), war die Entwässerungszeit unter den von 12^5-10^6 bis zu 8 mm abnehmenden Drucken eine verschiedene. Je nachdem die Zeit länger war, gingen auch der Umschlagspunkt und die Gröfse von $A\alpha$ zurück, wie die folgende Tabelle zeigt.

Gel A_1	Zeit der Entwässerung unter den von 12^5-10^6 mm bis zu 8 ¹ mm abnehmenden Drucken	Druck beim Punkte O	Gröfse von α	Abnahme des Gehalts
No. 11, 20	$\frac{1}{2}$ —1 Monat	4.9 mm	2.	$\left\{ \begin{array}{l} 40-20\text{H}_2\text{O} \\ \text{bis} \\ \pm 2.2\text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$
No. 10, 21, 22	1—1 $\frac{1}{2}$ „	5.2 mm	2.—3.	
No. 19, 9, 8, 7	2—3 „	5.5—6.2 mm	3.—4.	

² Namentlich beim Umschlagspunkt und der Kurve $Za\beta\downarrow$.

Für die Gels A_1 u. s. w. bedarf es dazu einer noch viel längeren Zeitwirkung.

Der zweite Grenzfall ist der folgende: Wenn ein frischer Gel A_1 gleich unter einen niedrigen Druck (z. B. 5 mm) gebracht¹ und der Zeitwirkung lange ausgesetzt und darauf weiter entwässert wird u. s. w., dann nähert die Kurvenfigur sich der auf der schematischen Figur rechts gezeichneten Linie b . In dieser Linie fallen O , O_1 und O_2 zusammen; es bleibt nur eine umkehrbare Kurve A_1 und eine sehr steile umkehrbare Kurve $Z\gamma$ übrig. Bei niederen Drucken (d. h. unter dem Druck der langen Aussetzung) wird eine Menge Wasser gebunden oder absorbiert, die nicht so sehr (wie im ersten Grenzfall) von den Werten absteht, welche in dem Falle erhalten werden, in dem die Zeitwirkung nicht stattfindet. Dagegen ist die auf $Z\gamma$ aufgenommene Menge Wasser (also unter Drucken höher als der Druck der langen Aussetzung) gering; $Z\gamma$ nähert sich einer vertikalen Linie und ist also im Verschwinden begriffen.

In beiden Fällen bewirkt die Zeit, daß die zweite Koagulation in O ein Minimum wird. Die Zeit bringt eine fortschreitende Trennung zwischen Gel und Wasser hervor, im ersten Fall besonders für das bei niederen Drucken gebundene, im zweiten Fall für das bei höheren Drucken gebundene Wasser.

e) Labilität in den vorhergehenden Erscheinungen.

Die Wirkungen der verschiedenen Faktoren, welche eine Modifikation des Gels hervorbringen, sind mit Sicherheit konstatiert; jedoch es blieb bei der Bestimmung der Beträge eine gewisse Ungenauigkeit übrig. Der Einfluß der Bereitung war nicht streng proportional der Lösungskonzentration, aus welcher der Gel koaguliert war; der Umschlag trat, unter übrigens gleichen Umständen, nicht immer am selben Punkte auf. Dieser wechselte um einige zehntel Millimeter (in einzelnen Fällen um ein ganzes Millimeter).²

¹ Der Gel muß selbstverständlich einen Umschlagspunkt unter 5 mm besitzen.

² Ich kann verschiedene Beispiele geben. No. 7 und No. 19 von A_1 waren, beide von derselben (4.) Bereitung, ganz frisch in Behandlung genommen und hatten denselben Gang durchgemacht. Der einzige Unterschied war, daß die Entwässerung von No. 7 angefangen war bei dem Gehalt von $129 \text{ H}_2\text{O}$ und von No. 19 bei $18.8 \text{ H}_2\text{O}$ (weil er vorher ausgepresst war). Die Gehalte, bestimmt bei 12° — 10.6 — 10 — 9.5 — 9.1 — 8° — 8.1 — 6.9 — 6.06 — 6.2 mm, waren nur sehr wenig verschieden, oft ganz dieselben. Der Umschlag fand statt:

Die Gröfsen von α waren nicht streng proportional dem Druck und Gehalt von O . Der Einfluss der Zeit war nicht genau proportional dem Alter des Gels; er war unregelmäfsig und überdies abhängig von der Entwässerungsgeschwindigkeit. Es ist noch nicht genau festgestellt, bei welchem Wassergehalt dieser Einfluss am meisten wirksam war.

Es mufs also eine gewisse Labilität in den Erscheinungen angenommen werden. Diese zeigte sich am deutlichsten bei der Erscheinung der Umsetzung im Bau, welche ich Umschlag nenne; sie kann bisweilen unter konstantem Druck einige Zeit ausbleiben und sich langsam über den Gelklump ausbreiten. Man vergleiche damit das auf Seite 255 gesagte, und die Angabe von DUCLAUX. Diese Labilität in den Erscheinungen ist nun eben ein Merkmal des kolloidalen Zustandes. Sie beweist, dafs noch unbekannte Faktoren bei der Modifikation mitspielen.

von No. 7 bei ± 6 mm } Differenz 0.5 mm.
 „ „ 19 „ ± 5.5 „ }

No. 43 und 44 vom selben Gel A_1 , ein Jahr alt, wurden erst an der Luft entwässert bis ± 15 H₂O, dann weiter entwässert (angenähertes Gleichgewicht) bis zu 10^6 und 11^6 mm, und lange aufbewahrt:

	Entwässert	Aufbewahrt $2\frac{1}{2}$ Jahre
No. 43	unter 11^6 und 10^6 mm	unter 10^6 mm Gehalt ± 3 H ₂ O
No. 44	unter 12^2 , 11.9 , 11^6 mm	unter 11^6 mm Gehalt ± 4.5 H ₂ O

Es liefs sich erwarten, dafs sie bei weiterer Entwässerung entweder denselben Umschlagspunkt, oder No. 44 einen etwas höheren ergeben würden. Doch trat dieser ein

bei No. 43 zwischen 8^7 und 8^1 mm,
 bei No. 44 zwischen 8^1 und 7^7 mm.

Das beste Beispiel ergab der Gel A_5 ($8\frac{1}{2}$ Monate alt), aufbewahrt mit 50.3 H₂O. Drei Proben von demselben Klump ergaben nach demselben Entwässerungsgang (Anfangsdruck 9 mm)

	No. 80	No. 81	No. 79
Umschlag bei	± 9 mm	± 8 mm	± 7 mm

f) Einfluss der Erhitzung.

Es ist zu erwarten, daß der getrocknete Gel durch Erhitzung noch weitere Modifikationen erleidet, wodurch das Absorptionsvermögen verringert und schliesslich aufgehoben wird. Aus einer ziemlich grossen Zahl Bestimmungen¹ hebe ich die folgenden Hauptsachen hervor.

Ob die Substanz aus Stücken besteht, die sich beim Glühen erhalten haben, oder fein pulverisiert ist, macht keinen Unterschied. Eine Erhitzung auf 100° vermindert das Absorptionsvermögen noch wenig. Durch sanftes und kurzes Glühen (2 Minuten) wird das Vermögen schon bedeutend verringert; durch Glühen während 2 bis 15 Minuten und länger noch mehr, und schliesslich aufgehoben (siehe Fig. 15 *a* bis *e*). Daraus folgt, daß eine Vergleichung zwischen dem ungeglühten Z und dem geglühten Z von Gels verschiedener Bereitung, verschiedenen Alters und Entwässerungsgangs viel Unsicherheit darbietet, wenn nicht Glühtemperatur und Glühdauer genau den gleichen Wert erhalten haben. — Die Kurvensysteme $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ für die geglühten Gels verschiedener Bereitung, Alter, u. s. w. kommen vor auf den Figuren 15 *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, 9, 14.² Die Kurven $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ derselben Versuchssubstanzen, bevor sie geglüht waren, sind in den Figuren gezeichnet, wodurch die Vergleichung erleichtert wird. Man ziehe dabei in Betracht, daß die geglühten Gels dieselben sind, welche vorher den Entwässerungs- und Wiederwässerungsprozess u. s. w., wie oben beschrieben, durchgemacht hatten.

Die angegebenen Gleichgewichtszahlen sind alle Werte, die bei den zugehörigen Dampfspannungen konstant blieben. Sie wurden auf $Z\alpha$ und $Z\gamma$ verhältnismässig schnell, auf $Z\beta\uparrow$ langsamer, auf $Z\alpha\beta\downarrow$ am langsamsten erhalten, wie das auch bei A und Z vor dem Glühen stattfand.

Auch der Gang der Entwässerung auf $Z\alpha\beta\downarrow$, zwischen O und O^1 , ergab sich bei sorgfältiger Untersuchung als ganz derselbe wie er vor dem Glühen stattfand und auf S. 256—257 und 264 ausführlich beschrieben ist. Siehe Tabelle 14 für die geglühten Gels A_1 , No. 26 und A_3 , No. 73; damit stimmten noch überein die Gels A_1 , No. 36, No. 25—29, A_5 , No. 81.

¹ Vierzig Bestimmungen bei den verschiedenen Gels, frisch oder alt.

² Siehe unten das Verzeichnis der Figuren. Übereinstimmend mit No. 24 (Fig. 15 *c*) wurden gefunden No. 25—29 und No. 36 bei wiederholtem kurzen Glühen.

Auf den ersten Blick läßt sich schon aus den oben genannten Figuren ersehen, daß die Kurvenformen $Z\uparrow$ und $A\downarrow$ (vor dem Glühen) nach dem Glühen sich wiederholen. Alle Modifikationen, welche der Gel durch Bereitung, Alter, Entwässerungsgang erfahren hat, und welche die Lage von O, O_1, O_2, O_3 beeinflusst haben, machten sich auch nach dem Glühen fühlbar.

Die Punkte O, O_1, O_2 treten auf bei Dampfspannungen, die ungefähr dieselben, im allgemeinen etwas niedriger sind als vorher. Wenn also bei verschiedenen Gels O früher oder später auf $A\downarrow$ (und $Z\downarrow$) aufgetreten, und dementsprechend $A\alpha\beta (=Z\alpha\beta)$ länger oder kürzer ist, so wiederholt sich das bei denselben Gels nach dem Glühen. (Man vergleiche dazu Fig. 15 *a* und *b* mit Fig. 9, Fig. 15 *c* und besonders mit 15 *e* u. s. w.) Nur sind die Kurven nach links verschoben; alle Wasserwerte sind niedriger, und zwar um so niedriger, je nachdem länger oder stärker geglüht wurde. Nach dem Glühen laufen $Z\beta$ und $Z\alpha$ also ziemlich parallel mit $Z\beta$ und $Z\alpha$ vor dem Glühen. Im selben Maße schränkt sich der zweite Prozeß (der Cyklus OO_1O_2O) mehr und mehr ein und verschwindet zuletzt. (No. 16, Fig. 15 *b*.)

Daß der Gel A_7 schon durch kurzes Glühen bedeutend an Absorptionsvermögen einbüßt, und es durch längeres Glühen ganz verliert, war zu erwarten. Das haben die Versuche bestätigt, wie die untenstehende Tabelle anschaulich macht.

Der Gel A_7 (frisch)

	Vor dem Glühen		Schwach und kurz geglüht		Stärker und länger geglüht		
	$A\downarrow$		$Z\downarrow$		$Z\downarrow$		
	Frisch No. 85	1 J. alt No. 90	No. 87	No. 88	No. 87	No. 85	No. 86
Dampfspannung bei 15°							
			Gehalt in Mol. H_2O				
7 mm	0.8	0.5	0.1	0.1	—	—	—
8 ⁷ mm	1.9	0.6	0.15	0.1	—	0.03	0.00
9 ⁴⁴ mm	2.4	1.06	—	0.24	0.06	—	0.00 ⁵
10 ⁶ mm	3.0	2.9	0.60	0.55	—	—	0.01
Gesättigt			1.05	1.08	0.52	0.18	0.02

Die Zahlen von A_7 nach starkem Glühen, von A_1 No. 32 nach $\frac{1}{4}$ Stde. langem Glühen (Fig. 15 *c*) zeigen das allmähliche Verschwinden des

Absorptionsvermögens; bei A_7 , No. 86, war es aufgehoben; ebenso wurde das letztere beobachtet bei A_1 (frisch), No. 66 und 71 nach 20 Minuten.

Eine merkwürdige Folge des Faktums, daß der kurz geprühte Gel noch die Modifikation durch Bereitung, Alter u. s. w. bewahrt hat, ist, daß die Kurve $Z\uparrow$ von einem geprühten Gel, der frisch, oder nur wenig modifiziert, entwässert war, für gleiche Dampfspannungen höhere Wasserzahlen erhält als $Z\uparrow$ von einem ungeprühten, aber sehr modifizierten Gel. In der folgenden Tabelle sind die höheren Zahlen des geprühten Gels fett gedruckt.

	Nach dem Prühen		Vor dem Prühen
	No. 16	No. 29	No. 51
Druck mm	A_1 (frisch) (4. Bereitung)	A_1 (3 M. alt) (3. Bereitung)	A_1 (2 Jahre alt) (2. Bereitung)
2.9	$Z\uparrow$ { 0.32	$Z\uparrow$ { 0.33	$Z\uparrow$ { 0.34
4.2 ⁶	$Z\uparrow$ { 0.46	$Z\uparrow$ { 0.40	$Z\uparrow$ { 0.40
5.2	$Z\uparrow$ { —	$Z\uparrow$ { 0.53	$Z\uparrow$ { 0.49
6.2	$Z\uparrow$ { 0.76	$Z\uparrow$ { 0.67⁷	$Z\uparrow$ { 0.62
7.2	$Z\uparrow$ { —	$Z\uparrow$ { 0.91	$Z\uparrow$ { 0.81
8.1	$Z\uparrow$ { 0.83	$Z\uparrow$ { 1.16	$Z\uparrow$ { 0.95
8.7	$Z\uparrow$ { —	$Z\uparrow$ { 1.34	$Z\uparrow$ { 1.15
9.2	$Z\uparrow$ { 0.84	$Z\uparrow$ { 1.47	$Z\uparrow$ { 1.40
9.5	$Z\uparrow$ { 0.85	$Z\uparrow$ { 1.48	$Z\uparrow$ { 1.48 u. s. w.

Wie der bei 15° entwässerte Gel absorbiert auch der geprühte Gel nicht (oder fast nicht) mehr Wasser aus flüssigem Wasser als aus gesättigtem Wasserdampf.¹ Beim Eintauchen in flüssiges Wasser entweicht die in den micellaren Interstitien absorbierte Luft in kleinen Bläschen. Wird der mit Wasser (aus flüssigem Wasser oder aus gesättigtem Wasserdampf) gesättigte Gel wieder entwässert, dann leeren sich allmählig die Interstitien und füllen sich mit Luft. Eine Abwechselung von hell und trübe ist dabei nicht beobachtet.

Aus dem obigen läßt sich ableiten, daß der Raum der

¹ Versuche wurden gemacht mit verschiedenen geprühten Gels (Stücken), die aus gesättigtem Wasserdampf 0.8, 0.9, 1.2, 1.4 Mol. H_2O bis zur Sättigung absorbierten. Als sie wasserfrei in Wasser getaucht und nach einiger Zeit daraus genommen und oberflächlich abgetrocknet wurden, enthielten sie nur einzelne Milligramme ($<0.1 H_2O$) Wasser mehr als die obenerwähnten Mengen.

micellaren Interstitien abnimmt, je nachdem durch Glühen das Absorptionsvermögen verringert wird. Der geglühte Gel (No. 71), der aus gesättigtem Wasserdampf nichts mehr absorbierte, saugte wohl noch etwas Wasser auf, liefs jedoch keine Luftbläschen entweichen und verlor dieses Wasser schon nach kurzer Zeit unter einer Dampfspannung von 12 mm.

Die Wirkung der Erhitzung bis zum Glühen tritt ziemlich scharf hervor. Das Absorptionsvermögen des Gels — sowie dasselbe bei der Entwässerung im Punkte *O* je nach der vorhergehenden Behandlung (Bereitung, Entwässerungsgang, Alter) geworden ist — und der Raum der micellaren Interstitien nimmt stetig ab, und wird schliesslich aufgehoben. Diese Wirkung in einer Zeit, die nach Sekunden und Minuten zählt, ist derjenigen ähnlich, welche bei 15° höchst langsam (Monate und Jahre) und zunehmend langsamer stattfindet, wenn der Gel vor dem Umschlag unter niederen Drucken verbleibt.

Nach dem Umschlag ist diese Wirkung noch viel langsamer.

§ VII. Gels von SiO_2 auf andere Weise gebildet.

A. Vor allem kommt dafür ein Hydrogel aus der Natur in Betracht, der mit dem Gel A_1 eine grofse Ähnlichkeit besitzt, der sogenannte Tabaschir.¹ Dieser uralte Name gehört einem Gel von SiO_2 an, der sich aus dem Pflanzensaft von Bambusarten (z. B. *Bambusa arundo*, *vulgaris*, *stricta* u. s. w.) bildet. Er scheidet sich an den Septa der Internodien ab. BREWSTER (1819—1828), COHN (1889) und andere haben darüber Untersuchungen angestellt. Aus der sehr interessanten Abhandlung von COHN² entnehme ich die Zusammensetzung und Eigenschaften dieses Gels.

Wieviel Wasser der Gel ursprünglich enthält, ist unbekannt.³ Die unbeschädigten Stücke sind cylindrische, sind also wie Abgüsse der Zentralhöhlen von Bambusinternodien. Als sie aus den von Bombay nach Europa übergeführten Röhren herausgenommen waren, enthielt der Tabaschir nach POLEK noch $5\frac{1}{2}$ —6 Moleküle H_2O .

¹ Der Tabaschir ist als Heilmittel seit uralten Zeiten in Indien bekannt, und in der Kaiserzeit nach Rom gekommen.

² FERD. COHN, (*Über Tabaschir. Beiträge zur Biologie der Pflanzen* 4, 365—407). Die Abhandlung ist mir erst vor kurzer Zeit bekannt geworden.

³ Die Forscher haben nicht geahnt, wie es scheint, dafs der Gehalt ursprünglich viel höher gewesen ist, als sie gefunden haben. Ich habe alle Prozentzahlen auf Moleküle umgerechnet.

Er verliert an der Luft einen Teil davon (wieviel ist unbekannt). In trockener Luft verliert er bei 15° wie der Gel A_1 sein Wasser bis auf ± 0.1 Mol. H_2O und nimmt entwässert wieder 7–8 Mol. H_2O . auf.

Dieser hohe Gehalt von 7–8 Mol. ist von TURNER in einem schönen durchsichtigen Stück gefunden; andere Stücke ergaben viel weniger. So fanden BREWSTER und auch MACIE wieder absorbiertes Wasser ± 3.4 Mol. H_2O , also nur die Hälfte.

Der Gel hat nach der Entwässerung noch ein großes, mit Luft gefülltes Volum Interstitien. COHN berechnet es aus seinen Versuchen auf $\frac{3}{4}$ des ganzen Volums. Die durchsichtigen homogenen Stücke sind amorph; sie enthalten keine mikroskopisch sichtbaren Poren, keine kapillaren Räume, sondern nur micellare Interstitien, die sich vollständig mit allerlei Flüssigkeiten ausfüllen können, und damit helldurchsichtige Massen, wie Eis oder Glas bilden.¹ Der entwässerte Gel zeigt eine Trübung, ein Undurchsichtigwerden, wenn die Interstitien teilweise mit Luft, teilweise mit einer Flüssigkeit gefüllt sind; also zwei Media enthalten.² Bei der Absorption von Flüssigkeiten zeigen sich schöne Fluoreszenzen. Der Tabaschir absorbiert auch sehr stark Substanzen aus ihrer wässrigen Lösung, welche Eigenschaft COHN benutzt hat, um künstlichen Opal, Milchopal, Hydrophan, Achat, Hyalit und allerlei Farben in denselben hervorzubringen.

Es ist klar, daß der Tabaschir sich vom Gel A_1 durch ein noch größeres Absorptionsvermögen der Micellen und größere Interstitien unterscheidet. Bei der Erhitzung scheint er sich weniger als A_1 zu modifizieren. Doch schreibe ich es einer Differenz der Intensität und des Dauers der Erhitzung zu, daß die Beobachter die Mengen des nachher wieder absorbierten Wassers verschieden gefunden haben. Wie der Tabaschir mit dem Wassergehalt von $\pm 8H_2O$ — den er noch besitzt, wenn er aus den von Indien eingeführten Bambusröhren herausgenommen wird — sich bei der Entwässerung bei gewöhnlicher Temperatur verhält, läßt

¹ Über die optischen Erscheinungen und deren Anwendung auf die Erklärung der Trübung beim Umschlag, siehe unten S. 308.

² Es kommen Stücke vor, die nicht durchsichtig sind und kapillare Räume zeigen. Sie sind gewiß durch die Behandlung gespalten und von ungleicher Zusammensetzung gewesen oder geworden.

sich aus den Versuchen nicht ableiten.¹ Ziehen sich dabei die Interstitien zusammen, oder entleeren sie sich ohne Zusammenziehung? Finden die Umschlagserscheinungen auf einmal oder fortwährend statt? Wenn der entwässerte und erhitzte Tabaschir wieder eine Flüssigkeit aufsaugt, entweicht die Luft aus den micellaren (nicht kapillaren) Interstitien mit Zischen und die Masse wird wieder durchsichtig. Die Entwässerung muß bei 15° unter stetig abnehmender Dampfspannung genau untersucht werden.

Die Zusammensetzung des Pflanzensaftes, aus welchem er besteht, die Art und Weise der Koagulation u. s. w. sind so gut wie unbekannt.

Über Hydrogels, die aus anderen Lösungen als alkalischen (mit einer Säure) erhalten werden, habe ich schon früher einige Mitteilungen veröffentlicht.² Sie betreffen die Hydrogels, erhalten:

- B. durch Zersetzung des Methylsilikats mit Wasser
- C. „ „ „ Siliciumchlorürs mit Wasser
- D. „ „ „ Siliciumfluorürs „ „

Sie besitzen wohl ein ähnliches, jedoch nicht ganz dasselbe Wasserbindungsvermögen, da sie unter denselben Umständen größere oder kleinere Mengen Wasser absorbiert halten, als der aus alkalischer Lösung durch Säuren abgeschiedene Gel A.² Die Substanz D entfernt sich am meisten von der Substanz A. Sie sind alle in ihrem Molarbau von A unterschieden; D. am meisten, der ein höchst voluminöses Pulver darstellt. Zu einer mehr eingehenden Vergleichung reichen die damaligen Beobachtungen nicht aus.

Temperatur	Dampfdruck mm		A Mol. H ₂ O	B Mol. H ₂ O	C Mol. H ₂ O	D Mol. H ₂ O
15°	9.1	Entwässerung	± 1.5	± 2	1.5 ⁵	0.5
15°	0.0		± 0.2 ⁵	0.3 ⁵	0.3	0.3
100°	0.0		0.15	0.2 ⁸	0.1 ⁹	0.2 ⁴
15°	Gesättigt	Wiederwässerung	1.6—4	4.2	1.8	2.2 ⁵
15°	„	Desgl. nach dem Glühen	sehr verschieden	0.7	0.2 ⁵	0.5

¹ Auf S. 378 von COHN's Abhandlung wird die Entwässerung beschrieben in der trocknen, warmen Zimmerluft. Der Tabaschir wird dabei ganz undurchsichtig.

² *Recueil d. Trav. Chem. Paysbas* 7, 70.

§ VIII. Gels der Kieselsäure mit anderen Flüssigkeiten.

GRAHAM hat eine Kieselsäuregallerte (Hydrogel) von 10% SiO_2 (also $\text{SiO}_2 \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$) in einen Alkogel, einen Sulfogel, Glycerogel, Acetogel u. s. w. verwandelt; das Wasser wurde dabei durch Alkohol, Schwefelsäure, Glycerin ersetzt, das Volum wird dabei nur wenig geändert und die Form des Klumpens bleibt erhalten. Ich beobachtete, daß der Sulfogel noch durchsichtiger wird als der Hydrogel, und ein lichtbrechendes Vermögen besaß, das fast dem der Schwefelsäure gleich war; der Alkogel war nicht so rein durchsichtig. Daß die Art und Weise, wie diese Flüssigkeit von der SiO_2 gebunden sind, vom Hydrogel nicht verschieden ist, beweist GRAHAM's allgemeine Beobachtung, daß der Alkohol, die Schwefelsäure u. s. w. sich um so schwieriger austreiben lassen, je nachdem die Menge geringer wird, und daß die letzten Reste nur bei höheren Temperaturen ausgetrieben werden.

Einen Acetogel erhielt ich von der Zusammensetzung: 1 Mol. SiO_2 , $\frac{1}{4}$ Mol. H_2O , 21.7 Mol. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; dieser war aus dem Hydrogel bereitet durch Stellen des Hydrogels in eine Essigsäure von 1.062 sp. G. während drei Tagen, was fünfmal wiederholt wurde; die beiden letzten Male in einem erwärmten Raum. Die Essigsäure wurde durch Filtrieren, die Kieselsäure durch Wägung des geglühten Gels bestimmt.

Einen sehr durchsichtigen Glycerogel erhielt ich durch Kochen des Hydrogels während einer Stunde in Glycerin (mit 50% H_2O) und Auspressen: 1 Mol. SiO_2 , 1.1 Mol. H_2O , 11.3 Mol. Glycerin. Das Glycerin wurde bestimmt nach der Methode von WANKLYN und Fox,¹ die Kieselsäure durch Wägung.

Eine ausführliche Untersuchung dieses Gels ist sehr erwünscht. Die Schwefelsäure, Essigsäure u. s. w. sind unzweifelhaft auf dieselbe Weise darin gebunden wie das Wasser.² Auch feste Öle, flüchtige Öle können durch den entwässerten Gel absorbiert werden, wie BREWSTER und COHN für den Tabaschir (siehe den vorigen Abschnitt) gezeigt haben. Sie bilden mit demselben eine homogene, durchscheinende Masse und füllen also alle micellaren Interstitien aus.

¹ *Zeitschr. Anal. Chem.* (1886) 25, 58.

² Ich verdanke die Bereitung und Analysen des Aceto- und Glycerogels meinem früheren Assistenten Herrn Dr. C. HOITSEMA.

§ IX. Absorption von Gasen und von feinverteilten Stoffen aus der Atmosphäre.

Der entwässerte Gel absorbiert nicht allein Dämpfe (von Wasser, Alkohol u. s. w.), sondern auch Luft. Das letzte ist von COHN für den Tabaschir nachgewiesen; dieser absorbierte ungefähr sein Volumen Luft.¹ Feine organische Stäubchen werden mitabsorbiert. Ich beobachtete, daß der Gel nach dem langwierigen Gang der Entwässerung u. s. w. beim Glühen sich gleichmäßig bräunte, sodann verkohlte und dann langsam von der Oberfläche an bis in den innersten Kern weiß brannte. Der organische Stoff war deutlich bis in die kleinsten Teile gedrungen, und gleichmäßig verteilt. Sein Gewicht war sehr gering. Der kurz und sanft geglühte Gel zeigte nach der Wiederwässerung u. s. w. und nach dem zweiten Glühen die Erscheinung aufs neue, doch schwächer. Nach wiederholter Wiederwässerung und Glühen wurde die Erscheinung noch schwächer und blieb aus, als das Absorptionsvermögen durch das Glühen aufgehoben war. Dadurch war bewiesen, daß die organische Substanz nicht aus der ursprünglichen Kieselsäurelösung, sondern aus der Luft herstammte. Auch Joddämpfe wurden durch den Gel A aus einer jodhaltigen Atmosphäre absorbiert. Der Gel färbte sich braungelb, und verlor das Jod wieder an der Luft.

Nachdem ich diese Beobachtungen gemacht hatte, wurde mir erst COHN's Abhandlung bekannt. Er erwähnt den merkwürdigen Versuch von BREWSTER²: Tabaschir in Papier eingewickelt und erhitzt absorbiert die Teergase und schwebenden Kohleteilchen, färbt sich durch seine ganze Masse gleichmäßig schwarz und wird undurchsichtig. COHN wiederholte diesen Versuch auf verschiedene Weise, und erhielt dadurch einen künstlichen Onyx.³

§ X. Absorption von Stoffen aus Lösungen.

Wenn ein Kolloid aus einer Lösung, die noch andere Stoffe (kolloidal oder kristalloidal) gelöst hält, gelatiniert, dann absorbiert er auch diese teilweise in seinen Micellen. Zweitens, wenn der reine Gel in eine Lösung von anderen Stoffen gebracht wird, absorbiert er davon einen Teil. Drittens, wenn ein entwässerter Gel in eine Lösung von anderen Stoffen gebracht wird, findet die Absorption eines

¹ COHN, S. 383.

² Im Jahre 1819 (*Phil. Transact. London Royal Soc.*).

³ COHN, S. 387.

Teiles dieser Stoffe sehr schnell statt. Bei diesen Absorptionen stellt sich ein Verhältnis ein zwischen dem absorbierten und dem gelöst gebliebenen Teil, der von der End-Konzentration und der Temperatur abhängig ist, wie ich das früher betont und experimentell bewiesen habe für verschiedene Kolloide (Kieselsäure, Metazinnsäure, rotes Kolloid von Mangandioxyd).¹ Diese Absorption gehorcht denselben Gesetzen, wie die Absorption von Gasen und Flüssigkeiten durch die Gels. Einige neue Versuche über diese Absorption nebst daran geknüpften theoretischen Betrachtungen hoffe ich bald zu veröffentlichen.

§ Xla. Zusammenfassung der Resultate. — Notwendige Voraussetzungen zur Erklärung.

Eine Erklärung der beobachteten Erscheinungen zu geben, d. h. ein Bild des Vorganges zu entwerfen, woraus alle diese Erscheinungen naturgemäfs abgeleitet werden können, ist wohl noch nicht möglich.² Wie schwer diese Aufgabe ist, wird klar, wenn man alle bei der Erklärung notwendigen Voraussetzungen in Betracht zieht. Diese Voraussetzungen sind die Eigenschaften, die den Formelementen des Gels zugeschrieben werden müssen, um die gesamten beobachteten Erscheinungen hervorzubringen.³

In der folgenden Übersicht der erhaltenen Resultate sind diese Eigenschaften zusammengestellt.⁴ Zum Schluß will ich betrachten, inwiefern es mir erlaubt scheint, einzelne davon unter einen theoretischen Gesichtspunkt zu bringen.

¹ *Die Absorptionsverbindungen* (Landw. Vers.-Stat. [1888] 35, 69—136; besonders S. 98—104). — Der Teilungskoeffizient bei Absorptionen aus Lösungen durch feste Stoffe (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 331).

² Man bedenke, dafs die Eigenschaften von allerlei Kolloiden dabei in Betracht zu ziehen sind und dafs auf diesem Gebiete nur unzusammenhängende und viele nicht verstandene Beobachtungen vorliegen. Außerdem hat die frühere Auffassung der Gels als chemische Verbindungen störend auf die Untersuchungen eingewirkt.

³ Es sei mir erlaubt, hier die unvergeßlichen Worte von HERTZ zu wiederholen: „Das Bild mufs solcher Art sein, dafs die denotwendigen Folgen dieses Bildes wieder die Bilder sind der naturnotwendigen Folgen der abgebildeten Gegenstände.“

⁴ Der Leser benutze für diese kurze Zusammenstellung der Resultate besonders die schematische Figur No. 1 und die Fig. 1, 2 und 10. Die Bedeutung der Zeichen wird auf S. 241—242 gefunden.

Die Formelemente des Gels, die wir Micellen nennen können, müssen die Eigenschaft haben, allmählich aus dem flüssig-kolloidalen in einen zunehmend festeren Zustand überzugehen. Das Maschenwerk oder zellenartige Gewebe dieser Micellen muß nicht allein — wie es auch eine feine Masse von Kristallnadeln vermag¹ — eine große Menge Wasser einschließen können, sondern auch einen Teil davon viel stärker festhalten in der Form von aussermicellarem und micellarem Imbibitionswasser (Absorptionswasser). Zwischen den Micellen und Micellenkomplexen müssen Räume bestehen, die Wasser enthalten können (Interstitien).

Es muss eine Anziehung bestehen zwischen den Micellen untereinander und zwischen den Micellen und dem dazwischen enthaltenen Wasser. Diese Micellen müssen die Eigenschaft haben, sich zusammenzuziehen wenn das Wasser verdampft, weil das Volum sich dabei verringert, und sich auch wieder auszudehnen, wenn Wasser durch höhere Dampfdrucke wieder eingeprefst wird. Bei dem Kieselsäure-Gel muss dieses Vermögen gering, bei vielen organischen Gels sehr gross sein (Seite 236). Das Anziehungsvermögen muß also bei der Entwässerung mehr oder weniger erhalten bleiben. Die Anziehung auf das Wasser muß derselben Art sein, als auf Alkohol, Essigsäure, feine Stoffteilchen in der Luft u. s. w., sie muß eine Funktion des Wassergehaltes in den Micellen selbst sein, und zwar derart, daß K in der Formel $\frac{c_2}{c_1} = K$ keine Konstante ist. Damit muß im Einklang sein: 1. daß beim Auspressen des Wassers aus dem Gel dieser um so mehr Widerstand besitzt, je nachdem der Gehalt dabei verringert ist; 2. daß, wenn der Gel unter einer gewissen konstanten Wasserdampfspannung verbleibt, die Verdampfungsgeschwindigkeit abnimmt, je nachdem mehr Wasser verdampft ist, und der Gel dem Gleichgewicht näher kommt; 3. dass die Abnahme der Wasserdampfspannung der Abnahme des Gehaltes nicht einfach proportional ist; 4. daß diese (unter 1., 2. und 3. erwähnten) Eigenschaften um so deutlicher hervortreten, je nachdem das einge-

¹ Eine feine Masse von Krystallnadeln vermag auch eine große Menge kapillarer Flüssigkeit einzuschließen. DUCLAUX hat eine Art Koagulation bei den Nadeln von Chininsulfat beobachtet, wenn diese sich aus wässriger Lösung durch eine gewisse Menge Ammoniaksulfat abscheiden. Ist es nicht wahrscheinlich, daß sich hier erst eine kolloidale Masse abgeschieden hat, die jedoch in sehr kurzer Zeit krystalloidal geworden ist? (*Annales de l'Institut Pasteur* [1892], S. 199, 274, 369, 657).

schlossene Wasser ausgepresst oder verdampft ist, und der Gel also nur Imbibitions- oder Absorptionswasser enthält.

Die Zusammenziehung der Micellen der Kieselsäure muß auf der Kurve $A\beta\downarrow$ (Fig. 1) größtenteils eine dauerhafte (nicht umkehrbare) sein, insofern nämlich, daß bei der Wiederwässerung (von jedem Punkt von $A\beta\downarrow$ ausgehend) unter höheren Dampfdrücken nur eine kleine Menge Wasser wieder absorbiert wird (Kurven $A\gamma\uparrow$ — Schemat. Fig. Nr. 1 und Fig. 1). Die Kurve $A\beta\downarrow$ ist also nicht umkehrbar.

Das Micellgewebe muß weiter die Eigenschaft haben, bei einem gewissen Gehalt und Dampfdruck (in einem Punkt O),¹ wenn es schon sehr fest geworden ist, eine Änderung zu erleiden, die den Charakter einer neuen Koagulation hat — also eine Bildung von neuen Micellen. Dieselbe wird bemerkbar durch eine langsam stattfindende Trübung (erst blaufluoreszierend — dann glänzend weiß — opakweiß. Diese Änderung stört die Kontinuität der Entwässerungskurve. Die fortgesetzte Entwässerungskurve $A\alpha\beta$, die stetig in $A\alpha\downarrow$ übergeht, zeigt eine ähnliche Figur wie $A\beta\downarrow$, und weist auf ein schwächeres Bindungsvermögen. Das Micellengewebe hat geänderte Eigenschaften erhalten, denn $A\alpha\beta\downarrow$ ist auf einem Umweg umkehrbar, und $A\alpha\downarrow$ ist umkehrbar ($Z\alpha\uparrow$ ist = $A\alpha\downarrow$). Das Bindungsvermögen auf $A\alpha\beta\downarrow$ ist schwächer als es auf $A\beta\downarrow$ war, was aus der fast horizontalen Richtung derselben folgt; ebenso auf $A\alpha\downarrow$, weil diese keine Fortsetzung von $A\beta\downarrow$ ist. In jedem Punkt von $A\alpha\beta\downarrow$ zeigt sich zwar eine Nachwirkung wie es auf $A\beta\downarrow$ der Fall war — denn bei der Wiederwässerung (von jedem Punkt aus) unter höheren Dampfdrücken ist die Kurve nicht umkehrbar, sondern es wird eine Zwischenkurve \uparrow durchlaufen, und von O_1 aus die Endkurve $Z\beta\uparrow$ (Schem. Fig. Nr. 1 und Figg. 1—3, 5, 9) — jedoch: alle diese Kurven kommen in O_2 zusammen. Daraus folgt, daß bei Wiederentwässerung (von O_2 aus) der Punkt O aufs neue erreicht wird, und daß der Cyklus OO_2O beliebig, doch nur in dieser Reihenfolge der Buchstaben durchlaufen werden kann.² Die Kurve OO_2O_3 ist umkehrbar. Bei der Entwässerung von jedem Punkte von $Z\beta\uparrow$ aus zeigt sich

¹ Die Lage von O ist verschieden nach Darstellung, Entwässerungsgang, Alter u. s. w. (siehe unten) und variiert demgemäß zwischen dem Gehalt von ± 3 und $1.4 \text{ H}_2\text{O}$ und zwischen dem Druck von 10 und 5 mm.

² Dieselbe Richtung gilt für die kleineren Kreise, die man, von einigen Punkten der Kurve $A\alpha\beta$, $Z\beta$, $Z\gamma$ oder von den Zwischenkurven ausgehend, verwirklichen kann mittels Entwässerung oder Wiederwässerung.

ebenso eine Nachwirkung, indem dann eine Zwischenkurve \downarrow durchlaufen wird, die wieder höhere Gehalte bei gleicher Dampfspannung aufweist als $Z\beta\uparrow$. Aus allem diesen folgt, daß das Micelgewebe auf $A\alpha\beta\downarrow$ eine besondere Abschwächung des Bindungsvermögens erfährt, die auf den Zwischenkurven \uparrow und der Endkurve $Z\beta\uparrow$ wieder hergestellt wird.

Die in O entstandene Trübung verschwindet allmählich, sowohl wenn der Gel wieder Wasser absorbiert (unter höheren Dampfdrucken), als auch wenn er dem Punkte O sich nähert. In beiden Fällen wird er wieder opakweiß, glänzend weiß, bläulich fluoreszierend und schließlich durchscheinend wie Glas oder Eis.

Die Erscheinung des Umschlags u. s. w. darf vielleicht nicht für eine allgemeine Erscheinung bei den Kolloiden gehalten werden. Beim Gel von Kupferoxyd beobachtete ich sie nicht. Die Entwässerungskurve setzte sich stetig fort bis zum Dampfdruck Null bei 15° , und betrug der Wassergehalt dann noch $\pm 1 \text{ H}_2\text{O}$. Die Kurve war umkehrbar bis zu etwa $1.5 \text{ H}_2\text{O}$, die Z -Kurve erreichte $4.1 \text{ H}_2\text{O}$.¹

Die obige Erscheinung der Nachwirkung auf $A\alpha\beta\downarrow$ und $Z\beta\uparrow$ (und auf den Zwischenkurven) bietet große Ähnlichkeit mit der Erscheinung der Hysteresis bei der Magnetisierung und Entmagnetisierung des Eisens, und könnte daher auch eine Hysteresis genannt werden (oben § V, S. 269).

Aus dieser Hysteresis sind einige merkwürdige Fälle abgeleitet und verwirklicht. Der merkwürdige Fall ist, daß dadurch Wasser aus einem wasserärmeren Gel in ein wasserreicheres (übrigens derselben Bereitung u. s. w.) übergeführt werden kann, wenn sie unter derselben Dampfspannung bis zum Gleichgewichtszustande nebeneinander verharren (oben § V, S. 272).

Modifikationen des Gels. Die Modifikationen, die der Gel durch verschiedene Einwirkungen erfährt, nötigen demselben, außer den obenerwähnten, noch mehr Eigenschaften zuzulegen.

Entwässerungsgeschwindigkeit. Dieser Einfluß macht sich im ersten Stadium, nicht im zweiten fühlbar. Wieviel schneller ein Punkt der Kurve $A\beta\downarrow$ erhalten wird, wieviel niedriger deren Wassergehalt wird, ohne daß dadurch der Umschlag in O verfrüht wird, und $A\alpha$ zurückgeht (Siehe Figg. 7 und 8 und Tabelle 5).

Bereitung. Daß der Micellenbau verschieden ist, je nachdem die Koagulation aus verschiedenen Lösungen, oder Lösungen

¹ Diese Zeitschr. (1893) 5, 471 und Fig. 1.

verschiedener Stärke stattgefunden hat, ist für Kolloide eine allgemeine Erscheinung. Ich beobachtete das schon bei der Alaunerde. Bei dem Hydrogel von SiO_2 ist das Absorptionsvermögen des Gels A stärker oder schwächer, je nachdem die Lösung ursprünglich verdünnter oder konzentrierter gewesen ist und die Koagulation in kürzerer Zeit stattgefunden hat. Das kommt z. B. durch einen früheren Umschlag ans Licht bei A_7 , und folglich durch eine schwächere Bindung auf $A\alpha\beta\downarrow$ und $A\alpha\uparrow (=Z\alpha\uparrow)$; diese Kurven gehen zurück (Siehe A_7 nebst A_1 auf Fig 2).

Zeitwirkung auf einen noch nicht entwässerten Gel. Das Micellengewebe muß die Eigenschaft haben, sich durch die Zeit (zu Monaten und Jahren gerechnet) allmählich mehr vom Wasser zu trennen, so daß das Absorptionsvermögen abgeschwächt wird. Die Gels A_1 , A_3 , A_5 kommen dem Zustande von A_7 allmählich näher. A_7 selbst verliert ebenso an Bindungsvermögen, denn $A\beta\downarrow$ geht zurück (was jedoch erst beim Gehalt zwischen 3—4 Mol. H_2O merkbar wird); der Umschlag tritt früher auf; $A\alpha\downarrow (=Z\alpha\uparrow)$ geht zurück.¹

Schließlich muß durch die Länge der Zeit der Endzustand erreicht werden, welcher auf der schematischen Fig. 4 als Kurve a angegeben ist. Dabei verschwindet der Umschlag O , $A\beta\downarrow$ geht kontinuierlich in $A\alpha\beta$ über, $A\alpha\downarrow$ weicht sehr weit zurück, $Z\beta\uparrow$ fällt mit $Z\alpha\beta\downarrow$ zusammen, $Z\gamma$ verschwindet fast.²

Diese Abschwächung des Bindungs-Absorptionsvermögens ist zwar keine allgemeine Eigenschaft der Gels, doch kommt sie bei vielen vor. Ich habe sie bestimmt für einen während 6 Jahren unter Wasser aufbewahrten Hydrogel von Eisenoxyd,³ wie auch bei der allmählichen Umsetzung der Zinnsäure in die sogenannte Metazinnsäure.⁴ SPRING und LUCION haben sie später beobachtet beim Hydrogel des Kupferoxyds.⁵

Jedoch auch das Umgekehrte kann anfänglich stattfinden.

¹ Siehe Fig. 10; Fig. 11 Gel A_1 , $2\frac{1}{2}$ Jahre alt; Fig. 15 e Gel A_1 , $3\frac{1}{2}$ Jahre alt; Fig. 9 Gel A_5 , $\frac{3}{4}$ Jahr alt.

² In den Versuchen ist bei einem durch die Zeit sehr modifizierten Gel A_1 eine Wiederwässerung bis zu $\pm 4\text{H}_2\text{O}$ (unter gesättigtem Wasserdampf) beobachtet.

³ *Rec. d. Trav. Chim. Paysbas.* (1888) 7, 111 und *Diese Zeitschr.* (1893) 5, 482.

⁴ *Rec. d. Trav. Chim. Paysbas.* 7, 102.

⁵ *Diese Zeitschr.* (1892) 2, 195.

Bei dem Hydrogel von Al_2O_3 habe ich eine Verstärkung der Bindung bemerkt, als der Gel 6 Monate unter Wasser aufbewahrt war.¹ SPRING und LUCION haben nachher beim Hydrogel CuO in der ersten Zeit eine Verstärkung, später eine Abschwächung beobachtet. Bei dem Hydrogel von SiO_2 habe ich bemerkt, daß A_1 in der ersten Zeit die Wirkung der Abschwächung nur in geringem Maße, dann mehr, später weiter abnehmend erleidet.

Einfluß der Zeit auf den teilweise entwässerten Gel unter einem konstanten Dampfdruck. Aus dem Bau des Micellengewebes muß folgen, daß dieser Zeiteinfluß verschieden ist von dem oben beschriebenen. Der Wasserverlust setzt sich, ohne daß der Umschlag eintritt, unter dem konstanten Dampfdruck mit abnehmender Geschwindigkeit fort (Tab. 10 und 11 und die nicht umkehrbaren, horizontalen Linien in Figg. 9, 12, 13, 14). Dieses Wasser wird bei höheren Dampfspannungen nicht wieder absorbiert; nur eine kleine Menge davon (die Kurven $A\gamma \uparrow$ und \downarrow auf Fig. 16). Doch wird das Bindungs-(Absorptions-)vermögen des Gels für das noch restierende Wasser weniger geschwächt, als im ersten Fall der Zeitwirkung und zwar um so weniger, je niedriger der Dampfdruck während derselben gewesen ist. Andererseits jedoch ist die Zeitdauer des zweiten Prozesses ($O \rightarrow O_1 \rightarrow O_2 \rightarrow O$) um so geringer (Fig. 9, 12—14). Schließlich muß die Zeit unter einem Dampfdruck, der so niedrig wie möglich liegt,¹ einen Zustand hervorbringen, der sich dem Endfall (b) auf der schematischen Figur 4 nähert.

Einfluß der Modifikationen auf die Wiederwässerung. Das Gewebe muß die Eigenschaft besitzen: erstens, daß je höher der Umschlag durch alle diese Modifikationen eintritt, das Absorptionsvermögen bei der Wiederwässerung um so schwächer ist; jedoch zweitens, daß umgekehrt die Menge des unter höheren Dampfdrücken eingeprefsten Wassers um so größer ist. Man vergleiche dazu die Z-Kurven auf Fig. 10.

	unter gesätt. Wasserdampf bei 15° Mol. H_2O	über Schwefel- säure bei 15° Mol. H_2O	bei 100° Mol. H_2O
Frisch	4.7	1.95	1.8
6 Monate unter Wasser	5.8	2.95	2.9

¹ D. h. ein Druck, wobei der Umschlag noch nicht auftritt.

Beschleunigung der obigen Zeitwirkungen. Gelöste fremde Substanzen, wie Säuren, Basen, Salze, bei der Gelbildung anwesend, können oft diesen beschleunigenden Einfluß ausüben. Eine stärkere Koagulation, d. h. eine stärkere Zusammenziehung des Micellengewebes, ist oft dabei beobachtet. Für den blauen Kupferoxydgel ist solches durch SPRING und LUCION nachgewiesen; die Farbenänderung macht es schon anschaulich, daß ein wasserarmes schwarzes Kupferoxyd sich in kurzer Zeit bildet, wenn es unter der verdünnten Salzlösung bleibt. Der Gel A_7 verdankt auch diesem Einfluß wahrscheinlich sein geringeres Bindungsvermögen, wenigstens teilweise.

Beschleunigung der Zeitwirkung auf den entwässerten Gel durch die Temperatur. Durch Erhitzen bei 100° wird das Absorptionsvermögen schon etwas abgeschwächt, durch sanfte Glühhitze während einzelner Minuten mehr; durch längere und stärkere (15—20 Minuten) wird es ganz oder fast ganz aufgehoben. Die Wirkung kommt mit dem zweiten Fall der Zeitwirkung überein (Seite 283), wie sich deutlich ergibt aus Fig. 15 *a—e*. Die Kurven von Z werden mehr und mehr nach links versetzt, und der Cyklus $O \rightarrow O_1 \rightarrow O_2 \rightarrow O$ eingeschränkt. Merkwürdig ist dabei der Fall, daß eine lange Zeitwirkung auf einem nicht entwässerten Gel das Absorptionsvermögen mehr abschwächen kann, als das kurze Glühen eines schnell entwässerten frischen Gels (siehe Tabelle auf S. 291).

b) Über die Erklärung der Erscheinungen.

Obwohl es mir nicht gelungen ist, ein Bild zu entwerfen, das die gesamten Eigenschaften des Gels und die daraus notwendig folgenden Erscheinungen umfaßt, so scheint es mir doch erlaubt, sich einzelne in einem gewissen Zusammenhang vorzustellen.

Der Gel bildet einen graduellen Übergang von einer Flüssigkeit zu einem festen Körper, d. h. eine allmähliche Trennung einer gelösten Substanz von dem Lösungsmittel, derart, daß die erste eine Reihe von Zuständen zwischen flüssig und fest durchgeht. Im Hydrosol ist schon ein Anfang einer Trennung da, die Opalisation ist die erste sichtbare Erscheinung davon. PICTON und LINDNER,¹ PRANGE² selbst haben bewiesen, daß der TYNDALL'sche Versuch eine Abscheidung schon aufweisen kann, wenn diese Opalisation

¹ *Journ. Chem. Soc.* (1891).

² *Rec. d. Trav. Chim. Paysbas.* 6.

noch unsichtbar ist (bei kolloidalen Lösungen von HgS , Sb_2S_3 , As_2S_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2).¹

Die Opalisierung kann so stark werden, daß schon unter dem Mikroskop bei einer sehr starken Vergrößerung die Abscheidung von kleinsten Teilen beobachtet werden kann (PICKTON und LINDNER bei HgS , As_2S_3 , Sb_2S_3).²

Daß diese Molenkomplexe in einem Hydrosol vorkommen, wird weiter dadurch bewiesen: erstens, daß sie einen geringen oder keinen osmotischen Druck ausüben,³ zweitens, daß sie den Gefrierpunkt der Lösung und deren Dampfspannung sehr wenig oder nicht erniedrigen,⁴ drittens, daß sie ein sehr niedriges Diffusionsvermögen besitzen, viertens, daß ihr elektrisches Leitungsvermögen sehr gering ist oder ganz fehlt.⁵

Die Bestimmung des Molekulargewichtes der Kolloiden in ihren Lösungen hat dann auch in den meisten Fällen keinen Wert. Die erhaltenen Zahlen können nur beweisen, daß die Teilchen nicht in gewöhnlicher Lösung sind, sondern besondere flüssige Gebilde von Molekülen oder Molenkomplexen darstellen, welche den Gesetzen der in krystalloidalen Lösung sich befindenden Moleküle nicht gehorchen.

Die Koagulation ist eine weiter fortgeschrittene Trennung der Teilchen vom Wasser (Pektisation), wobei sie jedoch noch halbflüssig bleiben und also eine größere Beweglichkeit behalten. Wir können annehmen, daß diese halbflüssigen Kolloidteilchen sich mit Wassermolekülen zu einer zellenartigen Membran anordnen, und also eine Micelle bilden, die eine gewisse Form hat; weiter daß diese Micellen an gewissen Stellen zusammenhängen und eine größere Membran bilden, welche Membranen ein Maschenwerk oder Netz bilden. Die

¹ WISINGER (*Recherches sur l'état colloidal* 1888) erwähnt von den Hydrosolen der Sulfüre von Hg, Mo, Pt, Au, Ag, Tl, Pb, Be, Pd, Cu, Fe, Ni, Co, Cd, In, Zn: elles interceptent les rayons lumineux.

² Aus Brechweinsteinlösung durch H_2S gebildet und durch Dialysieren von weinsteinsaurem Kali befreit.

³ PFEFFER 1877. — LINEBARGER (*Sill. Journ.* [1892] **43**, 218). — BROWN und MORIS (*Journ. Chem. Soc.* [1889] S. 462. — GLADSTONE und HIBBERT (*Phil. Mag.* [1889] **28**, 38. — SABANIEFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1893) **26**, 385 Ref.

⁴ ALEXANDROW (*Zeitschr. physik. Chem.* **9**, 88). — TAMMANN (*Mem. Akad. Petersb.* [1887] **35**. — KRAFFT u. WIGLOW, Kolloidale Seifenlösungen (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1895] **25**, 80.

⁵ Konstatirt für Silber durch BARUS und SCHNEIDER (*Zeitschr. phys. Chem.* [1891] **8**, 278). — KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* [1893] **48**, 327).

Micellenmembranen halten micellares Wasser gebunden; in dem Maschenwerke oder Netze der Micellen ist das Wasser schwächer gebunden oder nur eingeschlossen. Über die Anordnung der Wasser- und Kolloïdmoleküle zu einer Micelle, und über den Zusammenhang der Micellen zu einem Maschwerk oder Netze, läßt sich nichts näheres und sicheres aussagen. Dieselben machen eben das Eigentümliche in der Natur der Kolloïdkörper aus, die uns noch unbekannt ist und die der Natur der Substanzen in den organisierten Zellen verwandt sein muß.

Was die Entwässerung u. s. w. des Micellengewebes anbetrifft — nachdem das nur eingeschlossene Wasser verdampft ist — wenn man annimmt, daß jedes Kolloïdteilchen mit einer Wasserhülle umgeben ist, so darf man vielleicht davon die folgende Vorstellung entwerfen.

Wenn der Gel sich gebildet hat, ist das Wasser der Hülle vom Kolloïdteilchen stärker angezogen, als die Anziehung zwischen zwei benachbarten Teilchen auf derjenigen Distanz beträgt, auf der die Teilchen durch ihre Wasserhüllen getrennt sind. Der Radius der Hüllen kann nach der Temperatur, der Verdünnung, der Zusammensetzung, der Lösung u. s. w., die bei dem Gelatinieren obwalteten, verschieden sein. Die Schichten in der Wasserhülle des Kolloïdteilchens *M* sind um so stärker angezogen, je nachdem die Schicht derselben Oberfläche näher liegt; die Schicht *a* also stärker als *b*, *b* stärker als *c* u. s. w. Die Funktion, nach welcher diese Anziehung mit dem Abstände abnimmt, hängt wahrscheinlich auch von der chemischen Natur des Kolloïds, sicherlich von dem Grad der Verdichtung der Molekülen in demselben ab; sie muß höheren Potenzen des Abstandes proportional sein.



Die Anziehung der Micellen aufeinander hält das Micellengeebe zusammen.

Wenn nun der Gel mit dem Wasserdampf im umgebenden Raum ins Gleichgewicht gekommen ist, dann hat nur die oberflächliche Schicht der Wasserhülle jedes Kolloïdteilchens dieselbe Dampfspannung, wie die Gasphase in diesem Raume. So lange die Dampfspannung dieser letzteren kleiner ist, verdampft Wasser aus allen Wasserhüllen, bis eine Schicht freikommt, die dieselbe Dampfspannung besitzt. Bei Entwässerung unter einem konstanten Druck nimmt die Differenz zwischen der Dampfspannung der Oberflächenschicht und der Gasphase stetig ab; also muß auch die Geschwindig-

keit des Wasserverlustes abnehmen. Bei der Entwässerung unter abnehmender Dampfspannung der Gasphase, jedesmal bis zum Gleichgewicht, kann also $K = \frac{c_2}{c_1}$ keine Konstante sein. Umgekehrt gilt dasselbe, wenn der entwässerte Gel eine gewisse Menge Wasser wieder aufnimmt, bei stetiger Zunahme der Dampfspannung der Gasphase.

Der gut bereitete Gel ist homogen, durchsichtig; die Kolloidteilchen der Micellen sind mit den Wassermolekülen, welche die Interstitien ausfüllen, optisch verbunden (Ausdruck von BREWSTER). Bei der langsamen Entwässerung entstehen keine Risse, keine sichtbare kapillaren Räume; dies ist nur der Fall, wenn durch Erwärmung oder ungleiche Entwässerung verschiedener Gelteile die Entwässerung unregelmäßig verläuft. Das Volum verringert sich gleichmäßig. Der Gel wird allmählich fester, doch bleibt er homogen und durchsichtig. Also nähern sich infolge ihrer gegenseitigen Anziehung die Kolloidteilchen und die Micellen; die Interstitien werden regelmäßig kleiner und bleiben mit Wasser ausgefüllt. Wäre das letzte nicht der Fall, dann würde Luft eintreten und der Gel sich trüben.

Bei einem Hydrogel, der keinen Umschlag erfährt (was bei der Kieselsäure wohl stattfindet), setzen sich diese Wirkungen regelmäßig fort, bis die Dampfspannung bei der Versuchstemperatur Null geworden ist. Der Gel enthält dann noch Wasser. Bei Erhöhung der Temperatur fängt die Entwässerung wieder an, der Gel bleibt jedoch noch immer homogen und durchsichtig, bis er ganz entwässert ist.

Der Hydrosol ist keine wahre Lösung, die den Gasgesetzen gehorcht. Der Gel ist ebensowenig, wie aus dem obigen hervorgeht, eine „feste Lösung“. In der Formel $K = \frac{c_2}{c_1}$ ist K nicht konstant, sondern von der Konzentration selbst abhängig. Die Entwässerungslinie (p, c) \downarrow und die Wiederwässerungslinie (p, c) \uparrow sind Kurven. Wenn der Gel soweit entwässert ist, daß er nur stark gebundenes Wasser enthält (Punkt O^1), und dann weiter entwässert wird, so nähert sich die Kurve einer geraden Linie, geht jedoch nicht durch den Nullpunkt; der Faktor K ist auf $A\alpha\downarrow$ nur annähernd konstant.

Das Wasser ist gebunden, nicht chemisch, sondern auf eigentümliche Weise absorbiert in den Interstitien des

Kolloidal-Gebildes. In diesen Interstitien spielen sich alle Wirkungen ab.¹

Modifikationen im Gel. Die Micellen können bei der Entwässerung ihre Eigenschaften mehr oder weniger bleibend ändern. Das ergibt sich am deutlichsten aus ihrem Verhalten während der Wiederwässerung u. s. w. Bei denjenigen Kolloiden, die unter zunehmend höheren Dampfdrucken das verlorene Wasser wieder aufnehmen und wieder aufschwellen, muß der Faktor K in dessen Abhängigkeit von C_2 dabei unverändert geblieben sein. Bei einigen Kolloiden können die Micellen wieder zu dem flüssigen Micellenzustand zurückkehren und ein mehr oder weniger opalisierender Hydrosol werden (wie bei Wolframsäure, vielen Sulfuren u. s. w.).

Bei anderen ist die Wirkung einer sehr kleinen Menge Alkali oder Säure u. s. w. nötig (wie bei Zinnsäure), um den Gel wieder zu peptisieren. Unter anderen Einflüssen (Temperatur, chemische Agentien) kann das Kolloid wieder in den krystalloidalen Zustand übergehen und also wieder in gewöhnliche Lösung kommen. Das Opalisieren u. s. w. hört dann auf. Umgekehrt kann eine kleine Menge Salz, Säure u. s. w. den Hydrosol wieder pektisieren. Bei den meisten Kolloiden, besonders wenn sie entwässert worden, ist der Prozess begrenzt umkehrbar, d. h. bei Erhöhung des Dampfdrucks (der Gasphase) wird nur ein Teil des Wassers wieder aufgenommen; die Aufschwellung ist nur klein.

Da die Kieselsäure von jedem Punkt von $A\beta\psi$ aus (vor dem Umschlage) nur eine geringe Menge Wasser unter höheren Dampfspannungen wieder absorbiert, so ist es klar, daß die Interstitien sich nur in geringem Maße wieder erweitern und mit Wasser ausfüllen können. Die Art und Weise, auf welche die Anziehung der Kolloidteilchen auf einander, und ebenso der Micellen auf einander wirkt — die Änderung also im Energiezustand des Ganzen — muß davon die Ursache sein. Ich wage keine Hypothese, um diese Wirkung durch einen Mechanismus zu erklären.

Der Umschlag. Eine teilweise Erklärung scheinen mir die

¹ Die Frage scheint erlaubt, wann man endlich in den Handbüchern und in den Abhandlungen von Hydraten mit chemischen Formeln zu sprechen aufhören wird, bei Substanzen, die nur eingetrocknete Hydrogels sind. So begegnet man z. B. überall dem Eisenoxydhydrat mit der falschen Formel $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$. Diese kristalloidale Verbindung wurde noch nie bereitet. V. BEMMELEN und KLOBBIE, *J. pr. Chem.* (1892) 46, 497—529.

Erscheinungen beim Umschlag zuzulassen, wenn die folgende Vorstellung vom Vorgang gegeben wird:

Obgleich der Wassergehalt in *O* schon auf 3—15H₂O (je nach der Höhe des Umschlags) erniedrigt ist, und der Gel schon das Ansehen eines festen Stoffes besitzt, so haben die Teile noch eine große Beweglichkeit. Es findet eine Umwälzung im Bau statt, eine neue Koagulation oder Gelbildung, die eine nicht unbedeutende Zeit in Anspruch nimmt, wenn der Dampfdruck der Gasphase ungeändert bleibt und die Entwässerung also stillsteht. Die Kolloïdteilchen ziehen sich auf einmal stärker zusammen und gehen in einen festeren Zustand über. Sie erhalten eine Dichtezunahme und deshalb ein kleineres Volumen. Dadurch entsteht in diesem Falle eine kleine Vergrößerung des Interstitienraumes. Diese Micellen folgen jedoch dieser Zusammenziehung nicht. So kann dann das Wasser die Interstitien nicht mehr ganz ausfüllen, und die Luft dringt in den leeren Raum.¹ Die teilweise mit Wasser, teilweise mit Luft gefüllten Interstitien bringen die Trübung hervor.² Da der Vorgang immer noch langsam stattfindet, so fängt die Trübung mit einer Opalisation (Fluoreszenz) an, und nimmt die Undurchsichtigkeit allmählich zu (siehe S. 245).

Durch die Änderung in den Kolloïdteilchen ist ihre Anziehung auf das Wasser schwächer geworden. Darf man annehmen, daß die Parameter in der Anziehungsfunktion eine solche Änderung erfahren haben, daß die Zunahme der Anziehung in den folgenden Zonen der Wasserhülle etwas verringert ist? Durch diese Hypothese

¹ Ob diese leeren Teile der Interstitien zwischen den Kolloïdteilchen des Micels oder zwischen den Micellen angenommen werden müssen, lasse ich dahin gestellt. Man könnte annehmen, daß bei dieser neuen Koagulation die Kolloïdteilchen nicht allein dichter werden, sondern sich auch soweit nähern, daß ein gewisser Teil der Wasserhülle aus dem Micel tritt und zwischenmicellarisches Wasser wird.

² CONN giebt die folgende Regel für den Tabaschir: Wenn ein Medium die Interstitien ausfüllt, ist der Stoff durchsichtig und homogen. Wenn zwei Medien verschiedener Dichtigkeit und Brechungsvermögens die Interstitien ausfüllen, dann ist der Stoff opak.

Er hat diese Regel experimentell geprüft, wie schon BREWSTER that. BREWSTER zeigte 1820, daß in einer Substanz, deren Poren gleichzeitig Luft und Wasser enthalten, das Licht sehr stark gebrochen und nach allen Richtungen zerstreut wird, wodurch die Masse undurchsichtig werden muß. In dem mit Wasser gesättigten Tabaschir wird die Richtung des Strahles nur unbedeutend geändert (*Schweizer J. Pharm. und Chem.* [1820] S. 426, 1028 Tabelle 3, Fig. 9; durch CONN citiert).

würde erklärt werden, daß unter dem Dampfdruck des Umschlagspunktes noch kein Wasserverlust stattfindet, jedoch bei einer kleinen Erniedrigung des Dampfdruckes (2—5 mm) ein viel grösserer Wasserverlust auf $A\alpha\beta\downarrow$ stattfindet (grösser als eben vor dem Umschlag auf $A\beta\downarrow$ für eine gleiche Druckerniedrigung der Fall war).

Der Umschlag unterbricht die Kontinuität der Kurve $A\beta\downarrow$. Die weitere Entwässerung ist eine Wiederholung der Kurve $A\beta\downarrow$ mit geänderten Micellen. Die Kurve $A\alpha\beta\downarrow$, kontinuierlich fortgesetzt durch $A\alpha\downarrow$, hat eine ähnliche Form wie $A\beta\downarrow$. Man betrachte dazu die Fig. 1—3.

Je höher auf $A\beta\downarrow$ der Umschlag eintritt, um so stärker ist die Zusammenziehung der noch nicht dem festen Zustand so nahe gekommenen Micellen. Im selben Masse werden die leeren Teile der Interstitien grösser, also wird auch die Trübung stärker, und die Abschwächung der Anziehung bedeutender. Daraus erfolgt die Verlängerung von $A\alpha\beta\downarrow$ und das weitere Zurückgehen von $A\alpha\downarrow$. Auf $A\alpha\beta\downarrow$ bei der fortschreitenden Entwässerung nähern sich die Kolloidteilchen und die Micellen wieder regelmässig, so daß allmählich die leeren Räume verschwinden und der Gel wieder homogen und durchscheinend wird. Kolloidteilchen und Wasser sind in O^1 wieder optisch verbunden.

Der Vorgang der Entwässerung ist bei den in O geänderten Micellen nicht derselbe wie auf $A\beta\downarrow$; das ergibt sich aus der Wiederwässerung von einem Punkte von $A\alpha\beta$, und $A\alpha$ aus. Im Gegensatz mit dem Vorgang auf $A\beta\downarrow$, wird die Zusammenziehung der Kolloidteilchen und der Micellen auf $A\alpha\beta$ durch Aussetzung höheren Dampfspannungen wieder allmählich ganz aufgehoben; die Interstitien werden wieder vergrössert, und die leeren Räume auch mit Wasser gefüllt. Die Trübung verschwindet. Dabei ist jedoch immer ein Teil im Rückstande, denn 1. $A\alpha\beta\downarrow$ ist nicht gerade umkehrbar, und 2. derselbe Wassergehalt wird erst bei einem höheren Druck erreicht, als demselben Gehalt auf $A\alpha\beta$ entsprach. Aus diesem Vorgang folgen notwendig die Zwischenkurven \uparrow und die Endkurve \uparrow , sowie das Zusammenkommen aller dieser Kurven im Punkte O_2 . Auch folgt daraus, daß Punkt O_2 , bei der Wiederwässerung von O aus, in kurzer Zeit erreicht wird, und daß eine Menge von 0.15—0.3 H_2O dazu genügt. Die leeren Räume werden dabei mit Wasser ausgefüllt, und die Trübung verschwindet.

Bei der Wiederentwässerung muß O aufs neue erreicht werden, und die Trübung sich wiederholen. Den Zwischenkurven \uparrow und der

Endkurve \uparrow entlang ist, wie eben gesagt, der Zustand, der vor dem Umschlag in O erhalten war, allmählich wieder zurückerstattet. Daraus folgt, daß die in O_1 angefangene Wiederwässerung die längste Zeit erfordert, und daß die Endkurve nicht umkehrbar ist. Ebenso folgen auch die Zwischenkurven \downarrow . Aus allem diesem resultieren schliesslich noch die Differenzen in der Lage und Gestalt der Kurven $Z\uparrow$ und \downarrow , je nachdem der Punkt O sich höher einstellt.

Jedoch der Mechanismus dieses Vorganges (der Hysteresis), wodurch die Prozesse vor und nach dem Umschlag sich unterscheiden, ist noch nicht erklärt.

In O_1 ist die Entwässerung soweit fortgeschritten, daß nur die stärker angezogenen Zonen der Wasserhüllen übrig sind, wie die Richtung der Kurve $Aa\downarrow$ beweist. Die Entwässerung und Wiederwässerung finden verhältnismässig sehr schnell statt. Die Hysteresiserscheinungen verschwinden; die Kurve Aa ist gerade umkehrbar zwischen O_1 und O_0 . Daß, im Falle der Umschlag sich hoch eingestellt hat und also ein umfangreicher gewesen ist, die Wiederwässerung auf der Kurve $Z\beta\uparrow$ (also vorbei O_1) anfänglich wieder eine Trübung (leere Räume) hervorbringt, die in O_2 wieder ganz verschwunden ist, davon ist der Mechanismus wieder nicht erklärt.

Die Modifikationen. Das Auftreten des Umschlages bei verschiedenem Gehalt und Druck, und damit die Grösse dieser Änderung in den Micellen, wird vorbereitet durch die Wirkung der Zeit, den Gang der Entwässerung, die Temperatur, die Bereitungsweise.

Zeitwirkung. Sie ist verschieden, je nachdem der Gel noch nicht, teilweise oder ganz entwässert ist.

Zeitwirkung auf den nicht entwässerten Gel. Man nehme an, daß die noch halbflüssigen, tropfförmigen Kolloidteilchen im Micell allmählich eine Zusammenziehung oder Verdichtung erfahren, die eine Abschwächung des Bindungsvermögens verursacht. Diese Änderung ist ähnlicher Art wie beim Umschlag, doch findet sie viel langsamer statt.¹ Man nehme noch dabei an, was gar nicht unwahrscheinlich ist, daß der Umschlag in diesen schon abgeschwächten Micellen bei höherem Wassergehalt als sonst stattfinden kann.

¹ Es entsteht dabei keine Trübung, weil der Gel noch eine große Menge eingeschlossenes oder sehr lose gebundenes Wasser enthält. Die bei der Zusammenziehung entstehenden leeren Räume füllen sich sogleich mit der notwendigen Menge Wasser aus, welches in grossem Überschuss anwesend ist.

Daraus folgen dann alle die Ergebnisse der Beobachtungen: Je länger die Zeitdauer, um so höher ist der Umschlag; schliesslich verschwindet der Umschlag; $A\beta\downarrow$ geht mehr und mehr kontinuierlich in $Aa\beta\downarrow$ über (Fig. 2 und 10). Die Micellen sind schon in den Zustand gekommen, worin sonst der Umschlag sie versetzt. Das ist die Bedeutung des Endfalles a (auf der schematischen Figur No. 4).

Zweiter Fall der Zeitwirkung. In diesem Falle ist der frische Gel sogleich unter einem Drucke, der möglichst nahe am Drucke des Umschlagspunktes liegt, entwässert und dann unter demselben Dampfdrucke der Zeit überlassen (z. B. 7—6 mm — Gehalt 1.6—1.5 H_2O). Die Zeit, während welcher der Gel noch viel Wasser enthielt, ist also verhältnismässig sehr kurz gewesen. Die im vorigen Falle beschriebenen Änderungen können also nur in geringem Masse stattfinden. Der Gel ist schon in einen ziemlich festen Zustand gekommen, und die Beweglichkeit der Teile hat sehr abgenommen. Es findet nun eine langsamer und langsamer fortschreitende Zusammenziehung des Gewebes und Verengung der Interstitien und überdies eine Abschwächung des Bindungsvermögens statt, die nicht umkehrbar sind, denn jetzt *nimmt der Gehalt unter konstantem Druck ab* (siehe die horizontalen Linien abc , Figg. 12, 13, 14, Tab. X und XI). Die Anziehung in den folgenden Zonen nimmt ab, am meisten in den äussersten, denn Aa geht verhältnismässig wenig zurück. Bei der nachherigen Entwässerung unter Erniedrigung des Dampfdruckes kann der Umschlag (bei 1.4—1.2 H_2O eintretend) nur einen geringen Betrag haben; die Micellen können also nur eine geringe Änderung erleiden, denn die Entwässerung ist schon den stärker angezogenen Wasserzonen nahe gekommen. Die mit der Zeit fortschreitende Abschwächung muss schliesslich die Kurve b (s. schematische Figur No. 4) hervorbringen.

Die Versetzung der ganzen nach dem Umschlag verwirklichten Kurvenfigur¹ nach links und die Einschränkung des Cyklus OO_1O_2O haben also die Bedeutung einer Abnahme des Bindungsvermögens und damit eine Verkleinerung der micellaren Interstitien.

Die Wirkungen der Zeit auf die weniger oder mehr entwässerten Gels reihen sich in ihrem Betrage zwischen den obigen zwei äussersten Fällen der Zeitwirkung befriedigend ein (s. die Figg. 12 und 13 und die Figg. 9 und 14).

Dritter Fall der Zeitwirkung. Sie betrifft die Wirkung

¹ $Aa\beta$, $Aa\downarrow$, $Za\uparrow$, $Z\beta\downarrow$, $Z\gamma\uparrow$, $Z\gamma\downarrow$.

auf einen Gel nach dem Umschlag, entweder im Zustande der gänzlichen Entwässerung (Gehalt von $\pm 0.2\text{H}_2\text{O}$) oder nachdem er wieder Wasser aufgenommen hat. Im ersten Zustande ist die Wirkung höchst gering. Im zweiten Zustande, besonders bei wiederholter Wiederwässerung, erfahren die Micellen eine sehr langsame Änderung, die, wie zu erwarten war, der Änderung im zweiten Falle ähnlich ist. Die Wassergehalte werden bei der Wässerung und Entwässerung für jeden Druck etwas niedriger als vorher gefunden.

Mit dieser Vorstellung stimmen auch die Ergebnisse der Versuche über den Einfluß der Bereitungsweise und der Erhitzung der entwässerten Gels überein.

Einfluß der Bereitungsweise. Dieselbe ist eine Beschleunigung der Zeitwirkung auf den noch nicht entwässerten Gel. Denn der Gel A_7 ist aus einer konzentrierteren alkalischen Kieselsäurelösung momentan abgeschieden, giebt eine Kurvenfigur, die sich derjenigen des ersten Falles (eines alt gewordenen, nicht entwässerten Gels A_1) nähert. Auch ist er für die Zeitwirkung viel empfindlicher. Die Micellen sind schon sogleich nach ihrer Bereitung in einen dichteren Zustand gekommen; sie sind weniger tropfbarflüssig. Der Gel A_5 muß sich in seinem Verhalten zwischen A_1 und A_7 einreihen, was mit den Versuchen in Einklang steht.

Einfluß der Erhitzung auf den entwässerten Gel. Diese ist eine Beschleunigung und Verstärkung der Zeitwirkung, die oben als dritter Fall beschrieben ist. Die ganze Kurvenfigur von Z verschiebt sich nach links und etwas nach unten; der zweite Prozeß schränkt sich mehr und mehr ein; die Kurve $A\alpha\downarrow$ geht mehr und mehr zurück (Fig. 15a—e und Fig. 9).

Auch dabei nehmen die auf verschiedene Weise behandelten Gels die erwartete Stelle zwischen A_7 (alt) und A_1 (frisch) ein.

Es ist also bewiesen, daß der kolloidale Stoff sich durch diese Wirkungen gleichmäßig zusammenzieht; die Interstitien verschwinden und das Absorptionsvermögen wird abgeschwächt und schließlich ganz aufgehoben.

Niemand kann mehr wie ich davon überzeugt sein, wie mangelhaft noch diese Erklärungen sind. Nur weil ich meine, daß die Erscheinungen der Wasserabsorption in den kolloidalen Gebilden der Wirkung von Molekularkräften zuzuschreiben sind, habe ich versucht, durch obige Vorstellungen die Aufmerksamkeit darauf zu lenken.

Als Motto zu seiner Abhandlung über die Eigenschaften des Tabaschir benutzte COHN im Jahre 1887 die Worte von BREWSTER vom Jahre 1828: „Weder in dem Pflanzen- noch im Tierreich giebt es wohl einen Körper, welcher merkwürdiger ist als der Tabaschir“. Nun! Diese Merkwürdigkeit ist keine andere, als die Absorptionseigenschaft eines Kolloids in seinen Micellen, oder wie man sonst dessen Formelemente nennen will.

Eine viel grössere Zahl von Kolloiden (die dabei eine große Verschiedenheit der Entwässerungs- und Wiederwässerungsprozesse aufweisen) muß untersucht werden, und zwar bei verschiedenen Temperaturen (nebst Dichtebestimmungen), bevor eine tieferreichende und für mathematische Behandlung fähige Erklärung erwartet werden kann. Für jetzt mögen die allerdings merkwürdigen und teilweise unerwarteten Erscheinungen, die sich bei der Untersuchung ergeben haben, derselben einigen Wert verleihen.

Leiden, Anorganisches chem. Laboratorium der Universität, Juli 1896.

Nachschrift. Als diese Arbeit schon abgeschlossen war, kommt mir die letzte Abhandlung von Herrn KRAFFT¹ in die Hände. Aus seinen höchst interessanten Versuchen über Seifenlösungen leitet Herr KRAFFT ab, daß die Kolloide in ihren kolloidalen Lösungen (also die Sols) nicht aus Komplexen von Molekülen, sondern aus Einzelmolekülen bestehen. In diesem Zustande kolloidaler Lösung gehorchen sie den Gasgesetzen nicht;² sie bewegen sich nicht wie Gas-moleküle, sondern rotieren in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen. Solche Oberflächen werden durch diese kolloidalen Moleküle ganz bedeckt; sie bilden also flüssige Bläschen (Proto-cellarbläschen benannt), die das Lösungsmittel einschließen. Für ihre Entstehung ist das Lösungsmittel ebenso wesentlich, als die kolloidal gelöste Substanz (hierauf geht Herr KRAFFT nicht näher ein). Die Wände der benachbarten Bläschen berühren sich und können zusammenfließen und sich in die bekannte stabilste polygonale Gleichgewichtslage begeben, bei welcher je zwei Bläschen eine Fläche gemeinsam haben, während je drei Bläschen sich in einer Kante berühren. Bei gleicher Größe und Beschaffenheit dieser Proto-cellarbläschen ist ein solcher Hydrosol homogen. Aus allen

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1896, 1334.

² Siehe die spatiinierten Zeilen oben auf S. 304.

Hydrosolen können grofse Kolloïdblasen (wie die Seifenblasen), die ein Netz von protocellaren Bläschen darstellen, gebildet werden, wenn die niedere oder höhere Temperatur erreicht ist, bei der sie existenzfähig sind. Der Zusammenhang in der Blase (ihre Struktur) beruht auf der Gemeinsamkeit der Wände benachbarter Bläschen. Diese isolierten Kolloïdblasen sind als primitivste Form organisierter Körper zu betrachten.¹

Diese Vorstellungen kommen mir vielversprechend vor. Was ich im obigen Micellen genannt habe, würde also mit diesen Protocellarbläschen übereinkommen; ebenso das Micellargewebe mit dem Netze von Protocellarbläschen. Indem ich die Hypothese, dafs diese Bläschen aus einzelnen Molekülen bestehen, aufser Besprechung lasse, bemerke ich nur: erstens dafs Molekularkräfte zwischen den Kolloïdmolekülen eines Bläschens (und benachbarter Bläschen), und andere Molekularkräfte zwischen den Wassermolekülen (im Bläschen eingeschlossen)² und den Kolloïdmolekülen wirksam sein müssen; zweitens dafs diese Kräfte sich ändern müssen, wenn diese anfänglich flüssigen Gebilde bei der Entwässerung allmählich in einen zunehmend festeren Zustand übergehen. Jedoch behalten die festgewordenen Protocellarbläschen noch kolloïdale Eigenschaften, so lange sie nicht in den krystalloïdalen Zustand übergegangen sind, wie es die Versuche genügend gelehrt haben.

Mit der Fortsetzung meiner Untersuchungen, zunächst was die Interstitien betrifft, bin ich beschäftigt.

¹ Vergl. S. 234 Zeile 15—21 v. o.; auch *Sitzungsber. k. Akad. d. Wissenschaften zu Amsterdam* (1892), S. 69.

² Das Micellarwasser, zu unterscheiden von dem aufsermicellaren Wasser (oder Alkohol, Essigsäure u. s. w. in den Alkogels, Acetogels u. s. w.), das im Netze eingeschlossen ist.

Leiden, Ende September 1896.

Anhang I.

Die Bestimmung der Dampfspannung.

Um die Konzentration der Gasphase (die Dampfspannung) bei verschiedenem Wassergehalt zu bestimmen, benutzte ich bei 15° Exsiccatoren mit verdünnter Schwefelsäure, von $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 90\text{H}_2\text{O}$ bis $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$. Etwa 36 Verdünnungen wurden angewandt. Die Zusammensetzung dieser Säuren wurde abgeleitet aus Aräometerbestimmungen bei 150°, mit Hilfe der Tabelle von LUNGE und ISLER. Die Aräometerbestimmungen wurden mit dem Pyknometer kontrolliert und verbessert. Die Spannungszahlen sind den Angaben von REGNAULT entnommen. Diese gehen bis $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$.¹ Für die verdünnteren Säuren von denen nur die mit 36, 48, 74 und 90 H_2O in Anwendung kamen, habe ich die Zahlen durch Extrapoliren graphisch bestimmt. Die Substanz, auf Uhrgläser in einer dünnen Schicht ausgebreitet, wurde stündlich oder täglich gewogen, mitunter wöchentlich oder nach noch längerer Zeit.

Bei der Aufbewahrung der Substanz über verdünnte Schwefelsäure, und namentlich über Wasser mußte Gewißheit bestehen, daß keine Wassertröpfchen auf das Glas oder auf die Substanz anschlügen, was bekanntlich immer geschieht, wenn Wasser in einem abgeschlossenen Raume verweilt, in dem die Beleuchtung und die Temperatur nicht an allen Seiten vollkommen dieselben sind. Die Exsiccatoren wurden darum in einem dunklen Schrank mit doppelten Lichtrahmen, in einem nach Norden gelegenen Zimmer, dessen Temperatur sehr beständig war, aufgestellt. Die Gläser blieben darin frei von jedem Anschlag. Stark geglühtes Eisenoxyd, stark geglühte Kieselsäure über Wasser gestellt, erlitt darin keine Gewichtsvermehrung. Außerdem habe ich zur Kontrolle für die Kieselsäure mit einem Wassergehalt zwischen 2.6 und 0.5 Mol. noch direkte Dampfspannungsbestimmungen in einem dazu ersonnenen Apparat gemacht. Diese stimmen mit den durch die Schwefelsäure-Methode erhaltenen Zahlen sehr befriedigend überein.

¹ LANDOLT, *Physikalisch-chemische Tabellen*. S. 52 (Berlin 1883).

Anhang II.

Verteilungszustand des Gels.

Die folgenden Tabellen erläutern den Satz auf Seite 240, daß es gleichgültig ist, ob der Gel ein zusammenhängender Klumpen, ob er in kleine Körner zerteilt, oder feingerieben ist, was den Wassergehalt unter $7\text{H}_2\text{O}$ anbetrifft.

Die Gels waren von derselben oder von verschiedener Bereitung (A_1, A_3, A_5, A_7) und verschiedenen Alters.

Konzent. der Dampfphase = Druck in mm	12.3	11.6	10.6	10	9.1	8.1	6.9	5.2	4.2
Klump	± 6.1 ₂	4.7/5 ₃	3.2/0 ₃	2.8/7 ₃	2.6/5 ₅	2.24/15 ₆	± 2.0 ₃	0.9/8 ₁₀	± 0.6 ₁₁
Geprefst	6.0 ₂	4.7/6 ₃	3.1/0 ₃	2.9/7 ₂	2.6/4 ₂	2.2/1 ₄	± 2.0 ₂	—	—
Kleine Körner	6.1	4.8	3.1	2.7	2.5	2.3	1.95	0.8	± 0.6 ₂
Fein gerieben	—	—	3.1	2.8 ₂	2.6/4 ₃	2.2/1 ₂	± 1.95 ₂	0.8 ₂	0.6 ₂

Die kleinen Zahlen unter den Zahlen der Mol. H_2O geben an, wie viele Bestimmungen (bei den verschiedenen Gels) gemacht sind.

Zur Abkürzung ist statt 4.7—4.5 gedruckt 4.7/5; statt 3.2—3.0, 3.2/0 u. s. w.

Dasselbe gilt für die Wiederwässerung, wenn der über Schwefelsäure entwässerte Gel wieder Wasser aufgenommen hat.

Druck in Millimeter	12.67 gesätt. Dampf	10.6	9.44	9.1	8.7	8.1	7.2	6.2	4.3
Klump	1.9 ⁵	1.9 ₂	1.8/9 ₂	1.6/8 ₂	1.7 ⁵	1.5	1.38	0.9 ⁷ ₂	0.6 ⁶ ₂
Kleine Körnchen	2.1	2.0	1.8 ⁵	—	1.7 ⁶	1.5 ⁶	1.38	1.0 ⁴	0.6 ⁶
Fein gerieben	1.8/9	1.76/80 ₂	1.7/8	1.6 ₂	—	1.4/6 ₃	—	1.0—0.9 ₃	0.6 ⁷ ₂

Ein gleiches ergab sich, wenn der Gel nach der Entwässerung gegläht worden war.

Druck in Millimeter				9.1	8.7	8.1			
Klump				1.5/3 ₅	1.4/3 ₂	1.25/16 ₃			
Fein gerieben				1.5/3 ⁵ ₃	1.4 ⁴	1.2 ⁷			

Auf die Geschwindigkeit der Entwässerung hat der Verteilungszustand des Gels nur geringen Einfluss. Das ergab sich aus der Bestimmung der Zeit, in der gleiche Mengen Gel A_1 als Klumpen, kleine Körner oder Pulver bei gleichem initialen Wassergehalt und bei gleicher Konzentration der Dampfphase ungefähr dieselbe Menge Wasser verloren, z. B.:

Gewicht und Gehalt des Gels	Druck der Dampfphase = 9 mm	
	Klump	Kleine Körner
1.3 g $\text{SiO}_2 \pm 20 \text{ H}_2\text{O}$	8 Tage	7 Tage
1.5 g $\text{SiO}_2 \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$	7 Tage	6 Tage

Das Gleichgewicht wurde in dieser Zeit annähernd erreicht. Nur die für den Verlust der letzten Milligramme benötigte Zeit ist nicht mitgerechnet, weil die Geschwindigkeit am Ende zu gering wird, und Differenzen dabei zu sehr von kleinen Nebenumständen abhängen.

Weiter wurde bei den zahlreichen Bestimmungen von \downarrow und \uparrow , Entwässerung und Wiederwässerung, zwischen den Grenzen $\text{SiO}_2 \pm 3 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{SiO}_2 \pm 0.2 \text{ H}_2\text{O}$ immer für Klumpen ungefähr in derselben Anzahl Tage wie für Körner oder Pulver Gleichgewicht erhalten.

Anhang III.

Der Einfluss kleiner Temperaturwechsel.

Bei den langwierigen Versuchsreihen war ein Temperaturwechsel nicht zu vermeiden, und konnte dieselbe nicht immer auf 15° gehalten werden. Sie schwankte zwischen 21° im Sommer, und 10° im Winter, als äußersten Gröößen.

Absichtliche Versuche darüber lehrten, daß der Einfluss einiger Grade über 15° auf das Gleichgewicht noch gering war. Es mußte dazu ein Gel gewählt werden, bei dem die Aufnahme und Abgabe von Wasser unter zunehmender oder abnehmender Dampfspannung umkehrbar ist. Da solches bei dem ursprünglichen Gel, der entwässert wird, für $A\beta$ nicht der Fall ist, und dieser überdies nicht umkehrbare Modifikationen erleiden kann, so wurde ein über Schwefelsäure entwässerter Gel benutzt, der bei wiederholter Aufnahme und Abgabe von Wasser konstante Werte ergeben hatte.

Aufeinander- folgende Temperaturen	Dampfspannung der Schwefelsäure	Gehalt der Kieselsäure Mol. H ₂ O	Dasselbe bei einem anderen Versuch Mol. H ₂ O
15°	} 7.7 ³ mm }	1.34 ⁵	1.33 ⁷
16°		1.33	
21°		1.27	1.23
19°		1.28	
15°	} 7.4 ¹ mm }	1.23	
17°		1.20	1.15
22°		1.13	1.10
19°			1.12

Es ergab sich also bei zwei Dampfspannungen (7.7 ev. 7.4 mm), daß eine Differenz von 6—7° über 15° eine ebensolche von 0.07 bis 0.1 Mol. H₂O im Wassergehalt verursachte. Wenn also auch die Spannung der Kieselsäure mit der Temperatur etwas stärker steigt als die der Schwefelsäure, innerhalb 15—22°, so ist dieser Unterschied gering, und bleibt der dadurch gemachte Fehler unter ± 0.1 Mol. H₂O, um so mehr, als die Temperatur bei den Versuchen nur selten über 18° oder unter 13° betrug.

Verzeichnis der Tabellen.

- I. Die Versuchssubstanzen mit ihren Rangnummern.
- II—IV. Geschwindigkeit der Entwässerung (Gel A_1).
 - II. Unter konstantem Dampfdruck bei abnehmendem Wassergehalt.
 - III. Unter verschiedenem Dampfdruck beim Anfange der Entwässerung.
 - IV. Unter verschiedenem Dampfdruck bei der Entwässerung zwischen 20 und 3 Mol. H_2O .
- V. Wassergehalt der verschiedenen Gels A_1, A_3, A_5, A_7 auf der Kurve $A\beta\downarrow$, nach Erhaltung eines angenäherten Gleichgewichtes, bei der Entwässerung unter beständig abnehmenden Dampfdrucken und bei verschiedenen Anfangsdrucken.
- VI. Gang der Entwässerung auf den Kurven $A\alpha\beta\downarrow$ und $Z\alpha\beta\downarrow$.
 - a) Bei dem Gel A_1 , $2\frac{1}{2}$ Jahr alt (No. 52).
 - b) Desgl. (No. 54).
- VII. Die Lage der Punkte O_1, O_2, O_3 bei verschiedener Lage des Punktes O .
- VIII. Die Differenzen im Wassergehalt zwischen Punkten gleichen Dampfdruckes auf den Kurven $A\downarrow$ und $Z\uparrow$.
- IX—XIII. Die Zeitwirkungen.
- IX. Nicht entwässerte Gels. Einfluß der Zeit auf die Lage des Punktes O und den Wassergehalt auf der Kurve $A\alpha\downarrow$ bei der nachherigen Entwässerung.
- X. Die teilweise, schnell oder langsam entwässerten Gels, die unter einem gewissen konstanten Dampfdruck, 12^2 und 8^7 mm, eine lange Zeit verblieben sind. Gang des Wasserverlustes während dieser Zeit.
- XI. Desgl. Gang des Wasserverlustes.
- XII. Desgl. Lage des Punktes O und Wassergehalt auf der Kurve $A\alpha\downarrow$ bei der nachherigen Entwässerung.
- XIII. Desgl. Gang der nachherigen Entwässerung des Gels A_1 (No. 71).
- XIV. Einfluß der Hitze. Gang der Wiederwässerung und Wiederentwässerung des kurz geglühten Gels A_3 (No. 73) und A_1 (No. 24).

Verzeichnis der Figuren.

Siehe die Bedeutung der Zeichen und Buchstaben auf S. 241—242.

- Fig. 1. Die Kurven $A\downarrow, Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ des frischen Gels A_1 (No. 9). Mit einigen Zwischenkurven \uparrow und \downarrow und einigen Kurven $A\gamma\uparrow$.
- Fig. 2. Desgl. des frischen Gels A_1 (No. 21) und des 10 Monate alten Gels A_7 (No. 90).
- Fig. 3. Desgl. Gel A_1 , frisch und geprefst (No. 19). Mit einigen Zwischenkurven.
- Fig. 4. Desgl. Gel A_1 , frisch (No. 7 und 8). Sie ergaben übereinstimmende Zahlen. Anfang der Entwässerung bei 12^5 und 12^2 mm.¹

¹ Zur Raumersparnis ist der Teil von $A\beta\downarrow$ zwischen 12^5 (resp. 12^2) und 10 mm weggelassen.

- Fig. 5. Drei Zwischenkurven \downarrow und drei \uparrow vom Gel A_1 , frisch (No. 21).
 Fig. 6. Einfluß des Umschlagspunktes (O) auf die Kurve $A\alpha\downarrow$. Zusammenstellung von acht dieser Kurven (s. S. 259).
 Fig. 7—8. Einfluß der Entwässerungsgeschwindigkeit auf den Lauf der Kurve $A\beta$.
 Fig. 7. Der frische Gel A_1 (No. 20, 12, 13 und 16, 14 und 18). Anfang der Entwässerung unter Dampfdrucken zwischen 10^6 und 7^8 mm.
 Fig. 8. Der Gel A_1 , 3 Monate alt (No. 23—29). Anfang der Entwässerung unter Dampfdrucken zwischen 10^6 und 7^2 mm.
 Fig. 9. Der Gel A_5 , 9 Monate alt.

1. Die Kurven $A\downarrow$, $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ (No. 77). Die Entwässerung wurde angefangen bei $\pm 12^5$ mm Dampfdruck. Zur Raumersparnis sind weggelassen die Punkte:

12^2 mm — 6.6 Mol. H_2O

11^6 „ — 4.5 „ „

10^6 „ — 3.4 „ „

No. 78 ergab mit No. 77 fast übereinstimmende Zahlen.

2. Dieselben Kurven für A_5 (No. 81), entwässert unter 9.1 mm und darunter $1\frac{1}{2}$ Jahr verblieben. Nachher sind bestimmt die Kurven $A\downarrow$, $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$.
3. Die Kurve $Z\uparrow$ des Gels A_5 (No. 79), nach der Entwässerung u. s. w. kurz geglüht.
4. Die Kurven $Z\uparrow$ und \downarrow des Gels A_5 (No. 81, s. oben 2.), 5 Minuten geglüht.
5. Die Kurve $Z\uparrow$ des Gels A_5 (No. 80), nach der Entwässerung u. s. w. 10 Minuten geglüht.

Fig. 10. Zusammenstellung der Kurven A und Z von den 4 Gels:

A_1 , frisch (4. Bereitung).

A_1 , 8 Monate alt (3. Bereitung).

A_1 , $2\frac{1}{2}$ Jahre alt.

A_7 , 10 Monate alt.

Fig. 11—14. Wirkung der Zeit.

Fig. 11. Der nicht entwässerte Gel A_1 (No. 52), $2\frac{1}{2}$ Jahre alt. Die Kurven A und Z .

Der nicht entwässerte Gel A_1 (No. 43), $3\frac{1}{2}$ Jahr alt, kommt auf Fig. 15 e vor. Kurven A und Z .

Fig. 12 und 13. Der teilweise entwässerte Gel A_1 , während langer Zeit einem konstanten Dampfdruck ausgesetzt. Die Kurven $A\downarrow$ und $Z\uparrow\downarrow$.

No. und Alter	Konstanter Druck*)	Zeit
No. 59 — 5 Monate alt, geprefst	6.2 mm	$9\frac{1}{2}$ Mon.
No. 65 — frisch, geprefst	7.2 „	9 „
No. 66 — „ „	8.1 „	9 „
No. 67 — „ „	9.1 „	4 „

*) Diese Dampfdrucke waren auch jedesmal die Anfangsdrucke der Entwässerung.)

No. und Alter	Konstanter Druck*)	Zeit
No. 70 — frisch und geprefst	8.6 mm*)	8 Mon.
No. 71 — „ „ „	9.5 mm*)	10 „

*) Die Entwässerung fing an bei 10 mm und wurde langsam fortgesetzt bis zum konstanten Druck.)

Die Kurve $A_1\beta\downarrow$ beim langsamsten Entwässerungsgang des Gels A_1 (frisch) ist zur Vergleichung auf Fig. 12 und 13 zugefügt. Über die Bedeutung der Buchstaben a, b, c siehe S. 282.

Fig. 14. Der Gel A_1 (No. 69), frisch und geprefst. Anfangsdruck 10^6 mm — langsam entwässert bis 7^2 mm — sodann 14 Monate unter 7^2 mm verblieben.

1. Die Kurven A und Z .

2. Dieselben nach kurzem Glühen.

Die Kurven vom Gel A_1 (No. 35), 8 Monate alt, nach Entwässerung unter 8^1 mm und einer Aussetzung während 7 Wochen einem Drucke von 8^1 mm, kommen vor auf Fig. 15c.

Fig. 15 a—e. Wirkung der Glühhitze.

Die Kurven $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ vor und nach dem Glühen.

a) Gel A_1 , frisch, No. 12 — kurz geglüht.

b) Gel A_1 , „ No. 16 — „ „ — Erstesmal.

Gel A_1 , „ No. 16 — „ „ — Zweitesmal.

Gel A_1 , „ No. 18 — 10 Min. geglüht.

c) Gel A_1 , „ No. 24 — kurz geglüht — Erstesmal.

(Übereinstimmend damit No. 25—29, 38. Die Kurve $Z\downarrow$ fehlt.)

Gel A_1 , frisch, No. 24 — kurz geglüht — Zweitesmal.

Gel A_1 , „ No. 24 — „ „ — Drittesmal.

Gel A_1 , „ No. 32 — 10 Min. geglüht.

d) Gel A_3 , 10 Monate alt, No. 73 — kurz geglüht — Erstesmal.

Gel A_3 , 10 „ „ No. 73 — „ „ — Zweitesmal.

e) Gel A_1 , $3\frac{1}{2}$ Jahre alt, No. 43 — „ „ } Die Kurve $Z\downarrow$

Gel A_1 , $3\frac{1}{2}$ „ „ No. 57 — „ „ } fehlt.

Gel A_1 , No. 69, kurz geglüht, s. Fig. 14.

Gel A_5 — kurz — 5 und 10 Minuten geglüht, s. Fig. 9.

Fig. 16. Die Kurven $A_1\gamma\uparrow$ und \downarrow sind beschrieben im Abschnitt VI d, S. 282.

Fig. 17. Die Kurve ist beschrieben im Abschnitt V, S. 271.

Schematische Figuren.

No. 1. Lauf der Kurven $A\downarrow$, $Z\uparrow$, $Z\downarrow$ und Zwischenkurven.

No. 2. Graphische Darstellung der Hysteresis beim Magnetisieren und Entmagnetisieren.

No. 3. Lauf der Zwischenkurven.

No. 4. Zwei Endzustände der Entwässerung.

Tabellen.

Tabelle I.

Den untersuchten Gels sind die folgenden Nummern gegeben.

		No.	Wassergehalt Mol. H ₂ O auf 1 Mol. SiO ₂	Alter
A ₁	Erste Bereitung	1—2	± 100	Frisch
A ₁	Dritte „	3—6	± 95	Frisch
A ₁	Vierte „	7—14	± 115	Frisch
A ₁	Vierte „	15—22	115	Frisch, geprefst (bis zu ± 20H ₂ O)
A ₁	Dritte „	23—34	± 95	3 Monate
A ₁	Dritte „	35—38	95	8 Monate
A ₁	Vierte „	39—40	± 105	7 Monate
A ₁	Erste „	41—42	Aufbewahrt mit ± 40	10 Monate
A ₁	Erste „	43—44	Aufbewahrt mit ± 40	12 Monate
		43—44	Aufbewahrt mit 5H ₂ O und 3H ₂ O	3 1/2 Jahr
A ₁	Zweite „	45—48	Aufbewahrt mit ± 40	12—16 Monate
A ₁	Dritte „	49	± 95	14 1/2 Monate
A ₁	Zweite „	50—56	Aufbewahrt mit ± 39	2—2 1/2 Jahr
A ₁	Erste „	57—58	Aufbewahrt mit ± 21	3 1/2 Jahr
A ₁	Vierte „	59—63	± 120	Geprefst (bis zu ± 20H ₂ O) 5 Monate
A ₁	Fünfte „	64—71	± 17	Frisch geprefst (bis zu ± 20H ₂ O)
A ₃		72—73	± 40	Frisch
A ₃		74	± 40	10 Monate
A ₅		75—76	± 50	Frisch
A ₅		77—84	± 50	9—11 Monate
A ₇		85—89	± 23 ⁷	Frisch
A ₇		90	± 23 ⁷	10 Monate

Tabelle III.

Geschwindigkeit der Entwässerung unter verschiedenem Dampfdruck
beim Anfang der Entwässerung

(aus dem Gewichtsverlust gleicher Mengen Gel A_1 [frisch]
in einem Tage).

Konstanter Druck in mm	0	8 ¹	10	10 ⁶	11 ⁶	12 ²
Gewichtsverlust in mg in 1 Tag	1680	402	240	215	80	37 ⁵
Geschwindigkeit	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{21}$	$\frac{1}{45}$

Tabelle IV.

Geschwindigkeit der Entwässerung des frischen gepressten Gels A_1 ,
unter verschiedenen Dampfdrucken, zwischen dem Gehalt von
20 und $3H_2O$.

Bei gleichem Initialzustand ($SiO_2 \cdot 20H_2O$), unter verschiedenen Drucken, brauchten
gleiche Mengen Gel für die Entwässerung bis zu $\pm 3H_2O$ ungefähr die folgende
Tageszahl:

Druck in mm	12.2	11.6	10.6	10	9 ⁵	8 ⁷	8 ¹	7 ²	6 ²	5 ²
Tageszahl	22	17	14	9	$7\frac{1}{2}$	7	6	5	$4\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$
Geschwindigkeit	1	1.3	1.6 ²	2.4 ⁴	2.9	3.1	3.7	4.4	5	6.3

Tabelle V. Wassergehalte der verschiedenen Gels A_1, A_3, A_5, A_7 auf der Kurve $A_3 \downarrow$ nach Erhaltung eines angenäherten Gleichgewichts bei der Entwässerung unter nachfolgend abnehmendem Dampfdrucke und bei verschiedenen Anfangsdrucken.

Die kleinen Zahlen in den Ecken geben die Zahl der Versuche an.

Druck in mm bei jeder Bestimmung	Anfangsdruck in mm.										Gehaltdifferenz zwischen dem langsamsten und dem schnellsten Entwässerungs- gang Mol. H ₂ O
	± 12 ⁵	12 ² —11 ⁶	10 ⁶	10	9 ⁴⁵	9 ¹	8 ⁷	8 ¹	7 ²	6 ⁷	
	Wassergehalt des Hydrogels in Mol. H ₂ O (angenährtes Gleichgewicht)										
12 ²	± 6 ⁵ 4	6 ⁴ —6 ⁰ 4									
11 ⁹	—	5 ⁵ 1									
11 ⁶	± 5 4	4 ⁸ —4 ³ 5									
10 ⁶	± 3 ³ 3	3 ³ —3 ¹ 6	3 ⁰ —2 ⁹⁵ 9								
10	3 ⁰ —2 ⁹ 2	2 ⁹ 1	3 ⁰ —2 ⁸ 4	2 ⁸ —2 ⁷ 5							± 0.2
9 ⁵	2 ⁸ —2 ⁷⁵ 2	2 ⁷ —2 ⁶ 6	2 ⁷ —2 ⁶ 8	2 ⁵ 2	2 ⁴⁵ —2 ³ 3						± 0.4
9 ¹	2 ⁵⁵ —2 ⁵ 2	2 ⁵ 5	2 ⁵ —2 ⁴ 6	2 ³⁵ 2	2 ²⁴ 1	2 ³ —2 ¹ 14					± 0.3 ⁵
8 ⁷	2 ⁴⁵ —2 ³⁵ 2		2 ⁴ —2 ³ 14		2 ²⁵ —2 ¹ 5		2 ¹ —2 ⁰ 10				± 0.3 ⁵
8 ¹	2 ²⁵ 2	2 ²⁵ —2 ¹ 8	2 ² —2 ¹ 7		2 ¹ —2 ⁰ 7		2 ⁰ —1 ⁹ 7	2 ⁰ —1 ⁸ 8			± 0.4
7 ²	2 ¹ —2 ⁰⁶ 3	2 ¹ —1 ⁹⁵ 9	± 1 ⁹⁵ 3		1 ⁹⁵ —1 ⁸⁵ 7		1 ⁹ —1 ⁷⁵ 6		1 ⁸ —1 ⁷ 3		± 0.3
6 ⁴	1.8 2	1 ⁷⁵ —1 ⁷² 9	—		1 ⁷ —1 ⁶ 7				± 1 ⁶ 3	± 1 ⁸⁵ —1 ⁴⁵ 3	± 0.3
5 ³	—		1.6—1.5 ⁵ 8					± 1.5		± 1 ⁴ 2	± 0.2
4 ⁹	—		1.55 1	1.55 1	1.55 1		1.49 1	1.4 1			—

Tabelle VIa. A_1 ($2\frac{1}{2}$ Jahre alt) No. 52.

Wassergehalt auf der Kurve $A\alpha\beta$ und $Z\alpha\beta$ und nötige Zahl der Tage zur Erreichung des Gleichgewichts.

Auf folgende Drucke	Versuch I		Versuche II und III		Versuch IV	
	$A_1\downarrow$		$A_2\downarrow^{(1)}$ und $Z\downarrow^{(2)}$		$Z\downarrow^{(3)}$ vom Versuch III wiederholt	
	H ₂ O	Tage	H ₂ O	Tage	H ₂ O	Tage
9.1 mm	2.5 noch hell		2.3, noch hell		2.25, Umschlag fängt an	
8.7 mm	2.3, Umschlag fängt an	7 (K)	2.25, Umschlag fängt an	7 (K)	2.05, grösstenteils weiss und dann 1 Tag konstant	8 (K)
8.4 mm	\downarrow		Die Trübung schreitet langsam weiter fort. Gleichgewicht nicht erreicht. 1.7, ganz weiss nach 4 Tagen	6 (Bs)	1.7, ganz weiss 1.6 1.55 (und dann 8 Tage konstant)	15 (Bs) 27 (Bs) 12 (K)
8.2 mm	\downarrow		1.4 1.2 ⁵	8 (Bs) 6 (K)	1.24, Abnahme ganz regelmässig und dann 2 Tage konstant	7 (K)
8.1 mm	1.15, zuerst noch ganz weiss, dann allmählich wieder heller	14 (K)	1.15 wieder heller		1.14 wieder heller	5 (K)
Summe der Tage (nach dem Umschlag)		14		27		66

(¹) $A_2\downarrow$ bedeutet, dass der Gel vom Versuch I, dessen Gehalt 1.15 H₂O geworden war, wieder gewässert worden, und dann aufs neue entwässert. Versuch II und III ergaben übereinstimmende Zahlen.

(²) Der Gel vom Versuch II ganz entwässert, wieder gewässert, und von neuem entwässert.

(³) Der entwässerte Gel vom Versuch III zum dritten Male gewässert.

Bs bedeutet, dass nach Verlauf der angegebenen Zahl der Tage wieder eine kleine Beschleunigung im Wasserverlust eintrat.

K bedeutet, dass Gleichgewicht nach Verlauf dieser Zahl der Tage eintrat, indem das Gewicht ein oder einige Tage konstant blieb.

\downarrow bedeutet, dass dieser Druck unterlassen, also übergangen ist.

Tabelle VIb. Z↓ No. 54.

Druck	H ₂ O	Tage	
8.7	2.06, fängt an	2	Kurve Zβ↓
8.4	2.04, Umschlag	3	
8.2	1.92	9 und 1K	} Gang unregel- mäÙsig } Kurve Zαβ↓
8.1	1.48	22 und 4K	
7.7	1.07, heller geworden	21 und 5K	
7.4	0.98 ⁷ , hell	7 (K)	
7.2	0.92	3 (K)	} Kurve Zα
6.2	0.66	2 (K)	

Tabelle VII.

Dampfspannung und Wassergehalt der Gels verschiedener Bereitung, verschiedenen Alters und nach verschiedenem Entwässerungsgang in den Punkten O, O₁, O₂, O₃.

Zahl der Be- stimmungen	Punkt O		Punkt O ₁		Punkt O ₂		Punkt O ₃	
	Druck mm	Gehalt Mol. H ₂ O	Druck mm	Gehalt Mol. H ₂ O	Druck mm	Gehalt Mol. H ₂ O	Druck mm	Gehalt Mol. H ₂ O
1	4.5	1.3—1.4	3	0.75	6—7	1.45	12.67	1.6
11	4.6—5	1.4—1.55	3—4	0.8—0.9	7—8	1.5—1.7		1.7 ⁵ —1.9
7	5 ⁵ —6	1.6—1.7	4—5	±0.8	8—9	1.8—1.9		±2.05
8	6—7	1.7—1.9	5—6	±0.8	9—9 ⁵	1.9—2.1		2.2
5	7—7 ⁸	1.9 ⁵ —2.0	5—6	0.7—0.8	9 ⁵	±2.0		2.2
3	7.8—8	1.95	6—6.6	0.8—0.9	9—10	2.1—2.3		2.3—2.6
6	8—9	2.0—2.1	6—7	0.7—0.8	10—10 ⁵	3—2.5		2.4—2.9
2	9	±2.2	±7	±0.7	10 ⁵	2.3 ⁵		2.4—2.5
1	10—11	±3.5?	±8	±0.6	11 ⁵	3.6		3.7

Tabelle

Die Differenz im Wassergehalt zwischen

No.	14—18	12	21—22	19	7—10	23—34	36—37	72	75
	A_1							A_3	A_5
Alter	Frisch					3 Monate	8 Monate	Frisch	Frisch
Umschlag bei	zwischen 4.9 und 4.6 mm	± 5 mm	zwischen 5.6—5.2 mm	6^2-5^2 mm	7.9—7.7 mm	± 6.7 mm	± 7 mm	± 6.5 mm	

Differenz im Wassergehalt zwischen $A \downarrow$ und $Z \uparrow$ (Mol. H_2O).

Druck in mm.	0.8 1.8 ⁵ 2.9	$\left\{ \begin{array}{c} \text{Gl.*} \end{array} \right\}$		$\left\{ \begin{array}{c} \text{Gl.} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} \text{Gl.} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} \text{Gl.} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} \text{Gl.} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} \text{Gl.} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} \text{Gl.} \end{array} \right\}$
4.26	0.1—0.2	0.07	Gleich bis 0.06	Gl.	Gleich bis 0.05—0.1	Gl.	Gl.	Gl.	Gl.
5.2	0.15—0.2	0.3	± 0.4	0.4	0.05—0.2	Gl.	Gl.	Gl.	Gl.
6.2	0.15—0.2	0.26	± 0.4	0.5	0.6—0.7	0.1—0.2	0.6	0.05	0.6
6.9									
7.2	0.2—0.26	0.3	0.04	0.46	0.5—0.6	0.5—0.6	0.5—0.6		—
7.4									
8.1	0.23—0.28	0.44	0.46	0.47	0.5—0.55	0.5—0.6	0.5—0.4	0.5	0.7
8.7	± 0.4		± 0.5	0.42	0.5—0.55	0.5—0.6	0.5	—	0.65
9.1	± 0.45	0.6	± 0.5	0.7	0.6—0.5	0.6	0.5—0.6	0.5 ⁶	0.7
9 ⁴	± 0.65	0.66	—	0.8	0.7—0.8	0.7—0.8—0.9	0.6—0.7	0.5	0.7
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10 ²	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10 ³	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10.6	$\pm 1.3-1.4$	1.2	1.3	1.2	1.0—1.3	$\pm 1.0-1.2$	1.1—1.2	1.0	1.1
11 ³	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Gl. bedeutet gleicher Wassergehalt. Die zwei dicken Linien \equiv in jeder Spalte

VIII.

 $A\downarrow$ und $Z\uparrow$ bei gleichen Dampfdrucken.

49	48	77—78	58	43—44	50—56	87	90
A_1	A_1	A_5	A_1			A_7	A_7
15 Monate	1 Jahr	1 Jahr	$3\frac{1}{2}$ Jahre	$3\frac{1}{2}$ Jahre	$2\frac{1}{2}$ Jahre	Frisch	1 Jahr
7.4—7.2 mm	7.4—7.2 mm	8.1—7.9 mm	8.7—7.9 mm	8^7-8^1 mm	$\pm 7^5$ mm	8.7—8.1 mm	± 10 mm
							?

Differenz im Wassergehalt zwischen $A\downarrow$ und $Z\uparrow$ (Mol. H_2O).

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Gl.} \\ \text{Gl.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Gl.} \\ \text{Gl.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Gl.} \\ \text{Gl.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Gl.} \\ \text{Gl.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Gl.} \\ \text{Gl.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Gl.} \\ \text{Gl.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Gl.} \\ \text{Gl.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Gl.} \\ \text{Gl.} \end{array} \right.$
0.04	0.04	0.02	0.03	0.05	0.01	0.03	Gl.
0.83	0.2	0.13	0.15	0.25	0.1	0.2	Gl.—0.13
0.85	0.78	0.92	0.90	0.7	0.25	1.07	0.14—0.31
0.8	0.8 ¹	0.93	0.96	1.0	1.2	1.1	1.0—1.2
0.65	—	—	—	0.9	1.1	1.0	1.0—1.3
—	0.8 ²	—	—	—	—	—	1.0—1.3
—	0.75	0.87	0.85	—	—	—	0.6
—	—	—	—	—	—	—	0.9
—	—	—	—	—	—	—	1.0
—	—	—	—	—	—	—	1.1
—	1.0	1.15	1.0	0.9	—	—	1.0
—	—	—	—	—	—	—	1.0
—	—	—	—	—	—	—	1.4
—	—	—	—	—	—	—	1.6

begrenzen den Teil der Kurve $Z\beta\uparrow$, wofür die obigen Differenzen ungefähr konstant sind.

Tabelle IX.

Einfluss der Zeit.

(Druck des gesättigten Wasserdampfes.)

No. der Gels	Alter des Gels		Wasser- gehalt des Gels Mol. H ₂ O	Anfangs- druck bei der Ent- wässerung mm	Der Umschlag fand statt bei dem		Wasser- gehalt auf der Kurve Aa↓	
	beim Anfang	beim Umschlag			Druck mm	Wasser- gehalt Mol. H ₂ O		
A ¹								
4. Bereitung.	12—18	0	1—1½ M.	120 20geprefst	9—6	4.5—5	± 1.5	Größe 1.
	7—11 20—22	0—1 Mon.	2½—4 M.	do.	12 ² —10 ⁶	5—6	± 1.6	2.—4.
	30 40	7 Monate	8 Mon.	105	9	5.2	1.6	2.
	3. Bereitung.	4	0	2 Mon.	95	8 ⁷	5—6	1.6
38		7½ Mon.	8½ Mon.	95	9	6.6	1.8	5.
49		1⅝ Jahr	1½ Jahr	95	9	7.7	2.0	6.
2. Bereitung.	48	1 Jahr	1 J. ½ M.	40	8	7.4	1.75	6.
	53—56	2½ Jahr	2 J. 7 Mon.	70	9	8.7	2.1	7.
	50, 51, 52	2—2½ J.	2½ bis 2⅞ Jahr	40	10.6 und 8	9.0	2.2	7.—8.
1. Bereitung.	42	10 Mon.	1 J. ½ M.	± 40	11 ⁶	7	1.6	5.
	58—43	3½ Jahr	3 J. 6½ M.	21 und 3	8 ¹ und 11 ⁶	8.5	± 2.0	6.
A ₅								
	75	0	2⅓ Mon.	± 50	10 ⁶	5—6	± 1.6	3.
	77, 78	8½ Mon.	11 Mon.	± 50	12 ²	8.0	1.95	5.—6.
A ₇								
	85	0	5 Tage	22 ⁷	6 ¹	(*)	(*)	6.
	86	0	3 Wochen	22 ⁷	9	± 8.7	± 2	6.—7.
	87	0	1½ Monat	22 ⁷	11 ⁶	± 10	± 3	7.—8.
	90	8 Monate	1 Jahr	22 ⁷	12 ²	> 10	ver- schwindet	8.

(*) Der Umschlagspunkt konnte natürlich nicht bestimmt werden.

Tabelle X.

Einfluß der Zeit. Gang des Wasserverlustes unter einem konstanten Druck während langer Zeit.

Tabelle X a.			Tabelle X b.			Tabelle X c.		
Konstanter Druck 8.7 mm			Konstanter Druck 12.2 mm			Konstanter Druck 12.2 mm		
No. 70. Nach langsamem Gang der Entwässerung. Anfangsdruck 10.6 mm			No. 61. Nach dem schnellsten Gang der Entwässerung. Anfangsdruck 8.6 mm			No. 89. A ₇ .		
Annäherndes Gleichgewicht: } Gehalt 2.42 H ₂ O (*)			Gehalt 2.13 H ₂ O			Gehalt 6.4 H ₂ O		
Zeit in Wochen	Verlust Mol. H ₂ O	Verlust in der Woche Mol. H ₂ O	Zeit in Wochen	Verlust Mol. H ₂ O	Verlust in der Woche Mol. H ₂ O	Zeit in Wochen	Verlust Mol. H ₂ O	Verlust in der Woche Mol. H ₂ O
1	0.1	0.1	1	0.02 ¹	0.021	1	0.06	0.06
2	0.09	0.045	2	0.03 ³	0.016 ³	2	0.06	0.03
2	0.05	0.025	3	0.05 ¹	0.017	4	0.09	0.022
4	0.05 ²	0.013	2	0.02	0.01	4	0.06	0.015
4	0.04 ²	0.011	4	0.02 ⁸	0.007	8	0.05	0.006
8	0.04 ⁴	0.0055	4	0.02	0.005	15	0.07 ⁵	0.005
8	0.03 ⁵	0.0044	8	0.02 ⁸	0.003 ⁵	18	0.05 ³	0.003
5	0.02 ⁶	0.0052	8	0.02 ⁹	0.002 ⁵	1 J. 3 Woch.	0.06	0.001 ¹
34 Wochen = 8 Monate	0.44 Mol. H ₂ O		5	0.02 ⁶	0.005 ²	1 Jahr	0.03	0.000 ⁶
Der Gehalt ist von 2.42 H ₂ O erniedrigt auf 1.98 H ₂ O in 2/3 Jahren.			4	0.00 ⁶	0.001 ⁵	3 Jahre	0.54	
(*) Vorübergehende Entwässerung bei 10 ⁶ , 10, 9 ⁵ , 9 ¹ mm.			5	0.01 ⁵	0.003	In 2 Jahren ist der Gehalt erniedrigt von 6.4 H ₂ O auf 5.9 H ₂ O.		
			8	0.01 ²	0.0015			
			1 Jahr	0.02 ⁵	0.000 ⁵			
			2 Jahre	0.30 ⁵ Mol. H ₂ O				
			Der Gehalt ist von 2.13 H ₂ O erniedrigt auf 1.85 H ₂ O in 1 Jahr.					

Tabelle XI. Einfluss der Zeit. Dampfdrucke zwischen 12° und 6° mm.

No.	Alter	mm	Mol. H ₂ O	Mol. H ₂ O	Verlust in Mol. H ₂ O bei langer Aussetzung während								Mol. H ₂ O
					Wassergehalt		Ganzer Verlust nach 1—2 Jahren						
					nach dem schnellsten Entwässerungsgang	Differenz mit dem Gehalt nach dem langsamsten Entwässerungsgang	2 Mon.	4 Mon.	8 Mon.	9—10 M.	1 Jahr	1 1/2 J.	
Nach schnellstem Entwässerungsgang(*)													
64	4 ₁ Frisch	6.2	1.46	0.36	0.12 ⁵	0.14							0.4—0.5
59	4 ₁ 5 Mon.	6.2	1.62 ⁶	0.2	0.07	0.08 ⁵	0.10	0.11					
65	4 ₁ Frisch	7.2	1.6	0.4	0.12 ⁵	0.16							
60	4 ₁ 5 Mon.	7.2	1.8	0.22	0.16	0.17 ⁶							
66	4 ₁ Frisch	8.1	1.81	0.44	0.15 ⁵	0.18	0.22 ⁶	0.24 ²					
57	4 ₁ 2 1/2 J.	8.1	1.94	0.31	0.15								0.32+0.30 ⁵ =0.62
61	4 ₁ 5 Mon.	8.7	2.13	0.32	0.12 ⁵	0.17 ³	0.22	0.25 ³	0.28	0.29	0.30 ⁵ (2 J.)		
68	4 ₁ Frisch	9.1	2.20	0.35	0.18	0.21							
67	4 ₁ "	9.1	2.26	0.29	0.22	0.26	0.31 ⁴						
81, 82 (*)	4 ₅ 9 Mon.	9.1	2.32	0.23	0.15	0.18 ⁴	0.20 ⁴		0.21 ⁸		0.23 ⁶ —0.24	0.25	
62	4 ₁ 5 Mon.	9 ⁵	2.46	0.22	0.15	0.24							± 0.6
35	4 ₁ 9 Mon.	9 ⁵	2.2	0.3	0.16 ⁵	0.22							
63	4 ₁ Frisch	10	2.73	0.20	0.21 ⁸	0.29 ⁵	0.36 ⁶	0.40	0.41 ⁵		0.46 ⁵		0.2+0.46 ⁵ =0.66 ⁵
Nach langsamem Entwässerungsgang													
69	4 ₁ Frisch	7 ²	2.1	± 0.0	0.27	0.32	0.42	0.45	0.48 ⁶	0.48 ⁶			0+0.48 ⁶ =48 ⁶
70	4 ₁ "	8 ⁷	2.42	± 0.0	0.31	0.34	0.46						
71	4 ₁ "	9.5	2.64	0.04	0.33	0.37	0.44	0.47					± 0.5
44	4 ₁ 1 Jahr	10.6	3.15	0.05	0.25				0.43			0.45	
Anfang der Entwässerung bei 12 ² mm (langsamster Gang)													

(*) Dauer der Aussetzung: No. 81 1 1/2 Jahre, No. 82 2 1/2 Jahre. (**) Also war der Anfangsdruck = der in der 2. Spalte angegebene Druck. (***) Abgerechnet vom Gehalt beim angeneherten Gleichgewicht.

Tabelle XIII. Einfluss der Zeit.

No. 71. A_1 (frisch und geprefst) nach langsamer Entwässerung und nach Aussetzung während 10 Monaten an dem konstanten Druck von 9.4⁵ mm.

Druck	$A_1 \downarrow$		$Z_1 \downarrow$		$Z \uparrow$	
	Gehalt Mol. H ₂ O	Tage (*)	Gehalt Mol. H ₂ O	Tage	Gehalt Mol. H ₂ O	Tage
12 ⁷ Gesättigter Wasserdampf	17.7 Anfangsgehalt		2.28	2	2.28	
10 ⁶	3.15	12			2.19	1+1 K
10	3.0	3	2.16	1	2.16 ⁶	1+1 K
9.4 ⁵	2.64	5	2.15	1+1 K	2.05	3+1 K
	Lange Aussetzung				↑	
	2.17 ⁵	300				
9 ¹	2.15	3	2.13	1		
8 ⁷	2.12	2	2.11	1+1 K	1.45	2
8 ¹	2.09	2	2.08	2+1 K	1.21 ⁵	3+1 K
					↑	
	Umschlag.					
7.7			1.86 ⁰	11+2 K		
7.4			1.6 ²	8 regelm. Abnahme		
			1.5	8+1 K unregelm. Abn.		
			1.38	25+7 K unregelm. Abn.		
	↓					
7.2	1.36 ⁹	9 regelm. Abnahme				
	1.27 ⁶	7+1 K (**)	1.35	2+2 K	0.98	2+1 K
	1.27 ⁰	2			↑	
6.9	↓		1.03	8+2 K		
6.6 ⁶	0.9 ⁰	5+1 K	0.89 ⁵	6+2 K	0.84	1+1 K
6.2	0.76	5+1 K	0.76	5+1 K	0.74	2
5.2	0.64	1+1 K	—		0.63 ⁶	1
4.2 ⁶	0.54	1+1 K	0.54	1+1 K	0.53 ⁶	1
2.9	0.44	1+1 K			↑	
1.8 ⁵	0.35	1+1 K				
0.8 ¹	0.29	1+1 K				
0.0	0.20	2+1 K	0.20	0.20		

(*) Tage bedeutet, dass annäherndes oder konstantes Gleichgewicht nach soviel Tagen erhalten ist.

(**) +1K bedeutet, dass die Konstanz des Gewichtes noch während 1 Tag, +2K noch während 2 Tagen u. s. w. beobachtet ist.

Tabelle XIV. Wirkung der Hitze auf den Gel.
No. 73. Gel A_3 (nach Entwässerung u. s. w.) kurz geglüht.

Dampfdruck mm	$Z \uparrow$ Wiederwässerung		$Z \downarrow$ Wiederentwässerung				Gel A_1 kurz geglüht, No. 24 $Z \downarrow a\beta$
	Gehalt	Gleichgewicht erhalten innerhalb	Gehalt	Gleichgewicht erhalten innerhalb	Gang der Entwässe- rung	Die Konstanz des Gewichtes beobachtet während noch Tage	
	Mol. H_2O		Mol. H_2O				
0.0	0.2	$Za \uparrow$ Kurve	0.15	$Za \downarrow$ Kurve	Regelmäßig		
0.8			\uparrow 0.29				
1.8 ⁵			0.38				
2.9			0.48 ⁵				
4.2 ⁵			0.58				
5.2	0.58	1—2 Tagen		1—2 Tage			
6.2	0.72	$Z\beta \uparrow$ Kurve	0.77	$Z\beta \downarrow$ Kurve	Regelmäßig	1	\uparrow 0.68 1 Tag konst.
6.4 ⁵			0.90		abnehmend	1	
6.6 ⁶			1.01		do.	2	
					Unregelm. abnehmend		
6.9			1.19		3 Verschnell.	5	
	\downarrow				Unregelm. abnehmend		
7.2	0.89	2—3 Tagen	1.49	4	4 Verschnell. Regelm. abn.	2	
7.7	\downarrow		1.54	$Z\gamma \downarrow$ Kurve	Regelmäßig	1	1.59
8.1 ⁵	1.18		1.57			1	
8.7	1.36		1.59			1	
9.1	1.58		1.61			1	
			1.61 ⁸			1	
9.4 ⁵	1.61	$Z\gamma \uparrow$ Kurve	1.63	1 Tag		1	
10.0	1.63		1.63			1	
10.6	1.63 ⁷		1.64			1	
12.2	1.67 ⁶		1.67 ⁶			1	
12.7	1.69		\uparrow			1	
(gesättigt)							

Ähnliche Zahlen ergab A_1 (No. 24) kurz geglüht. Darum ist in der Tabelle nur angegeben: die Entwässerung auf $Za\beta \downarrow$, die auf einmal gemacht wurde, unter dem Drucke von 6.2 mm. Die langsame Entwässerung desselben ergab:

Aufeinanderfolgende Drucke in mm	7.4	7.2	6.66	6.2	5.2
Tage	6	20	10	5	2
Regelmäßig oder Un- regelmäßig	R.	U.	R.	R.	R.

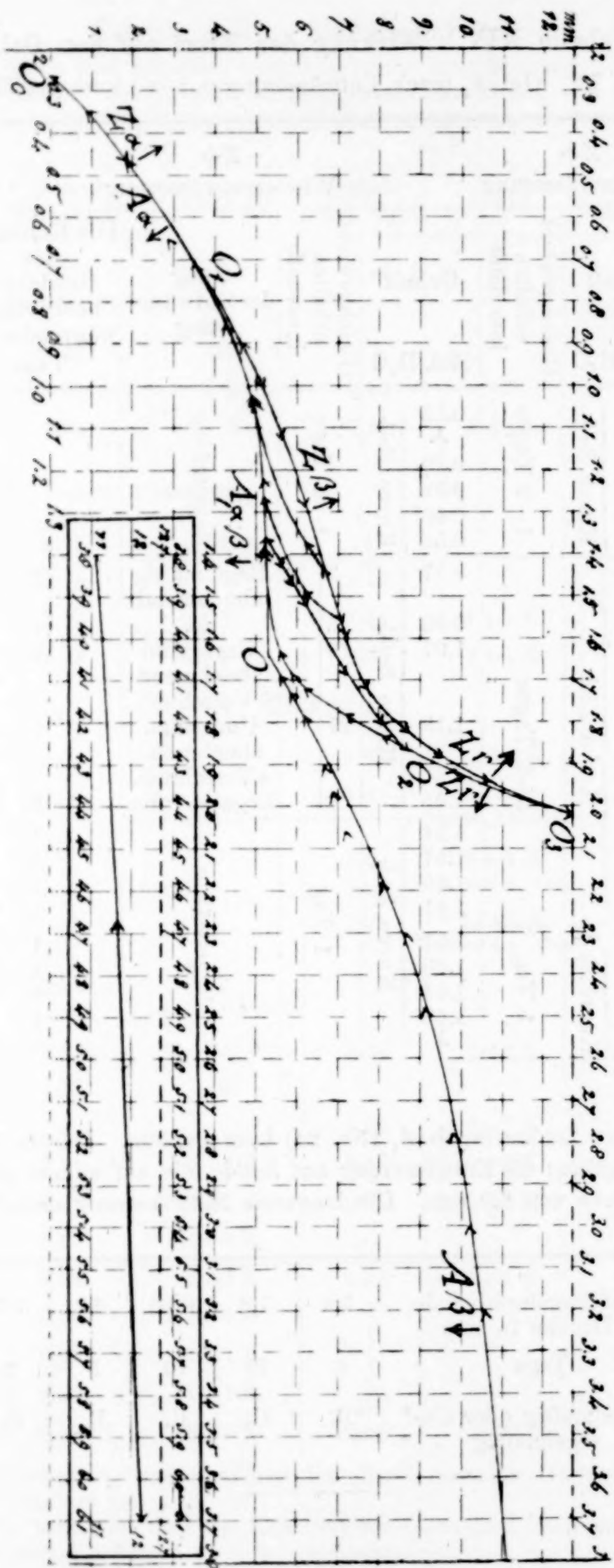


Fig. 1. Gel A_1 (frisch) No. 9.

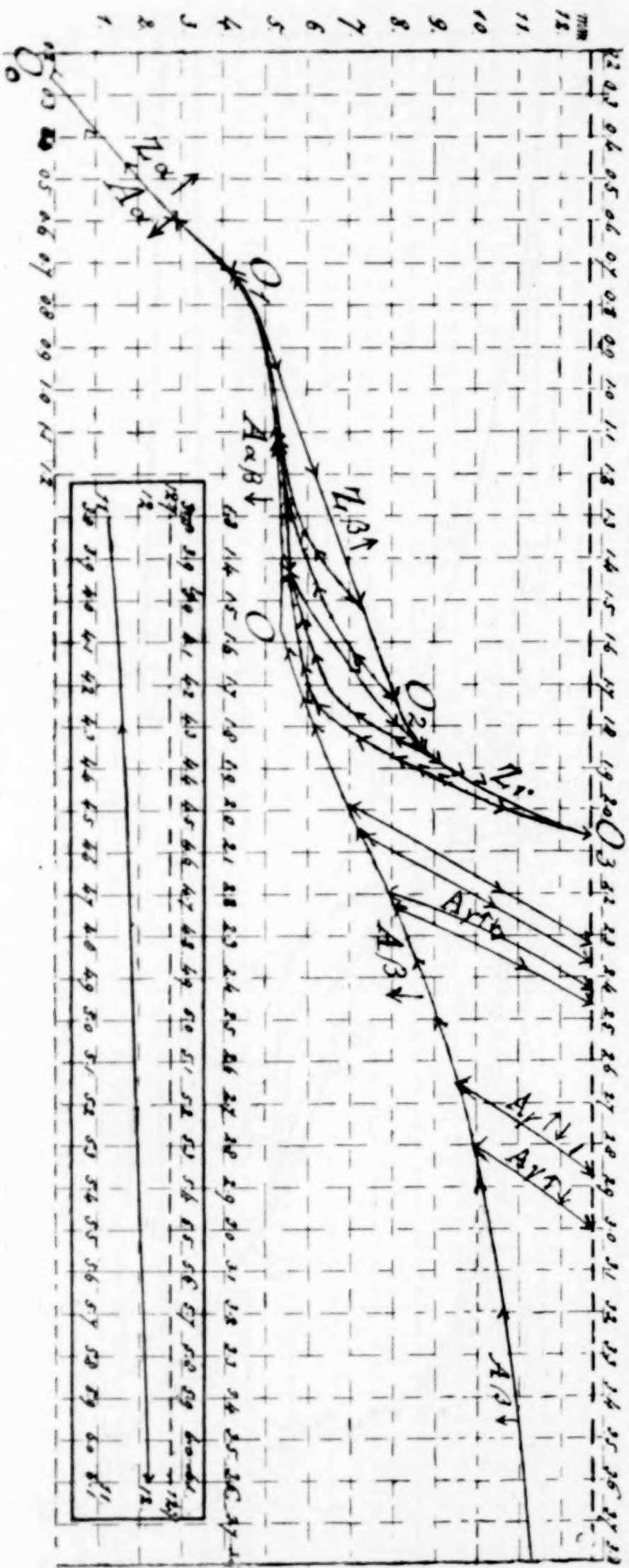


Fig. 3. Gel A_1 (frisch gepresst) No. 19.

Fig. 5. Gel A_1 (frisch) No. 21.

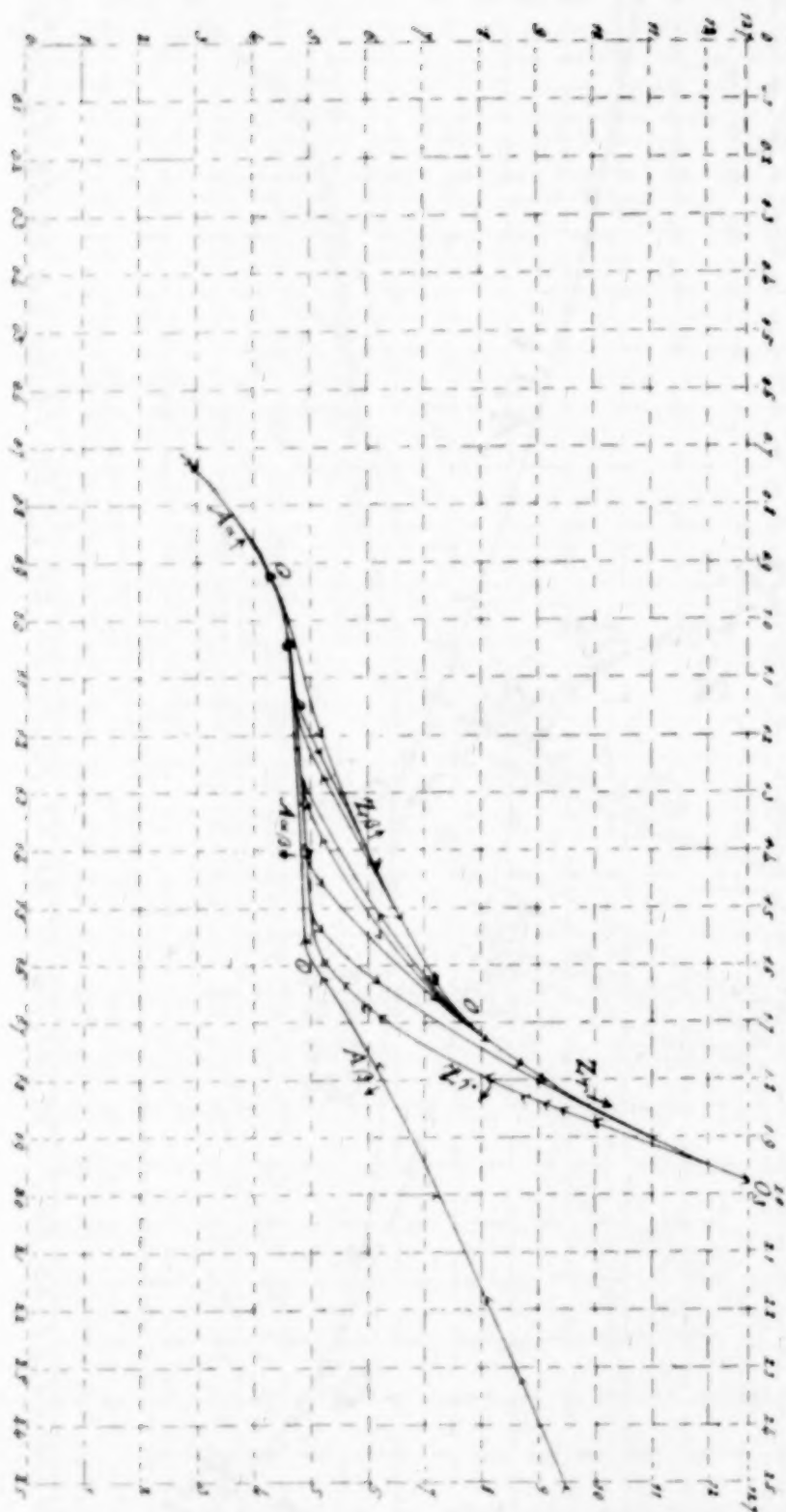


Fig. 6. Die $Aa\psi$ -Kurven.

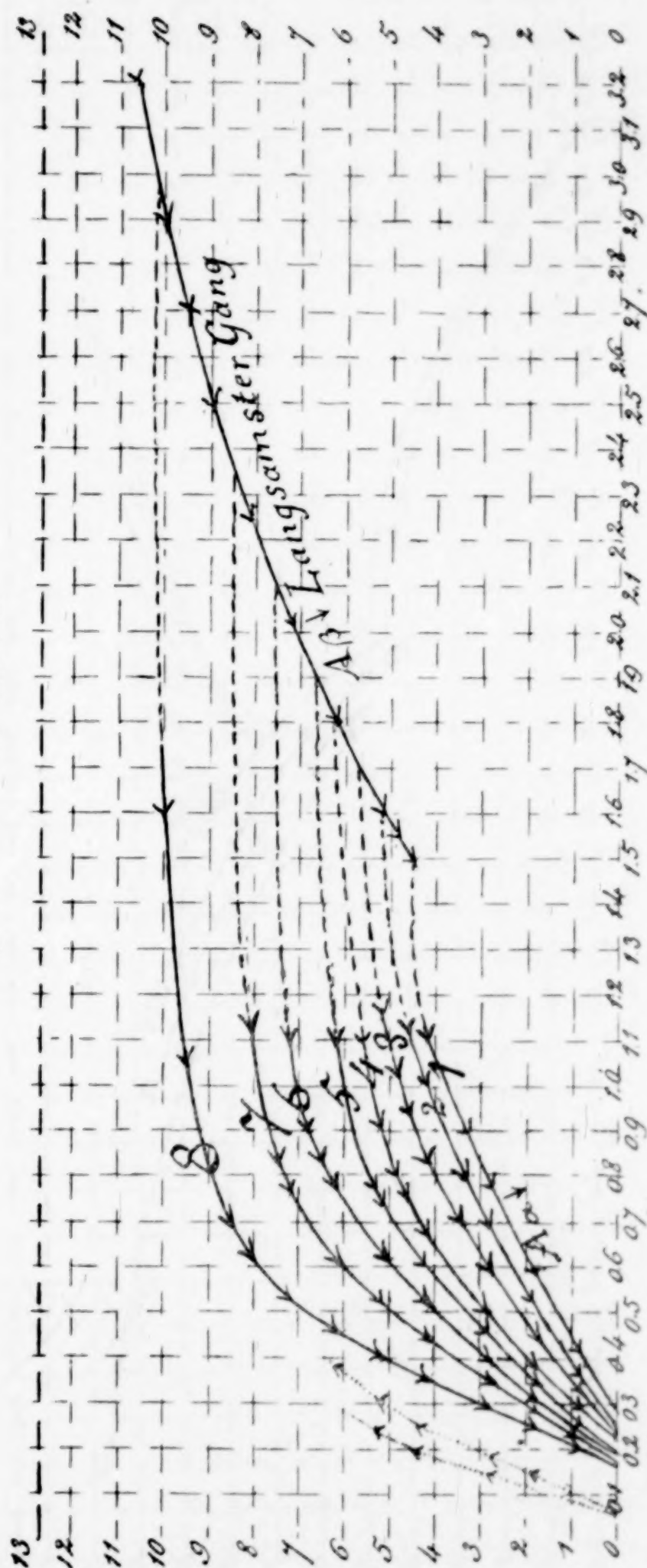
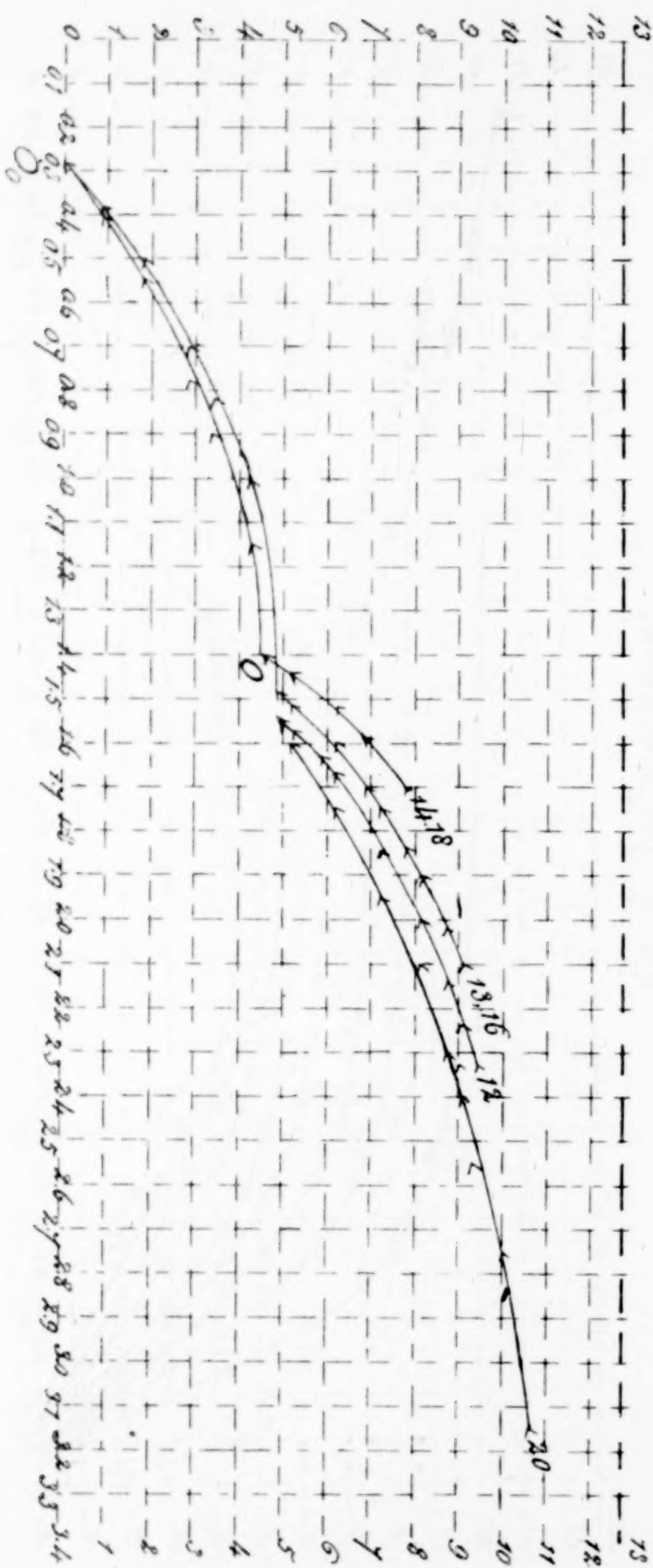
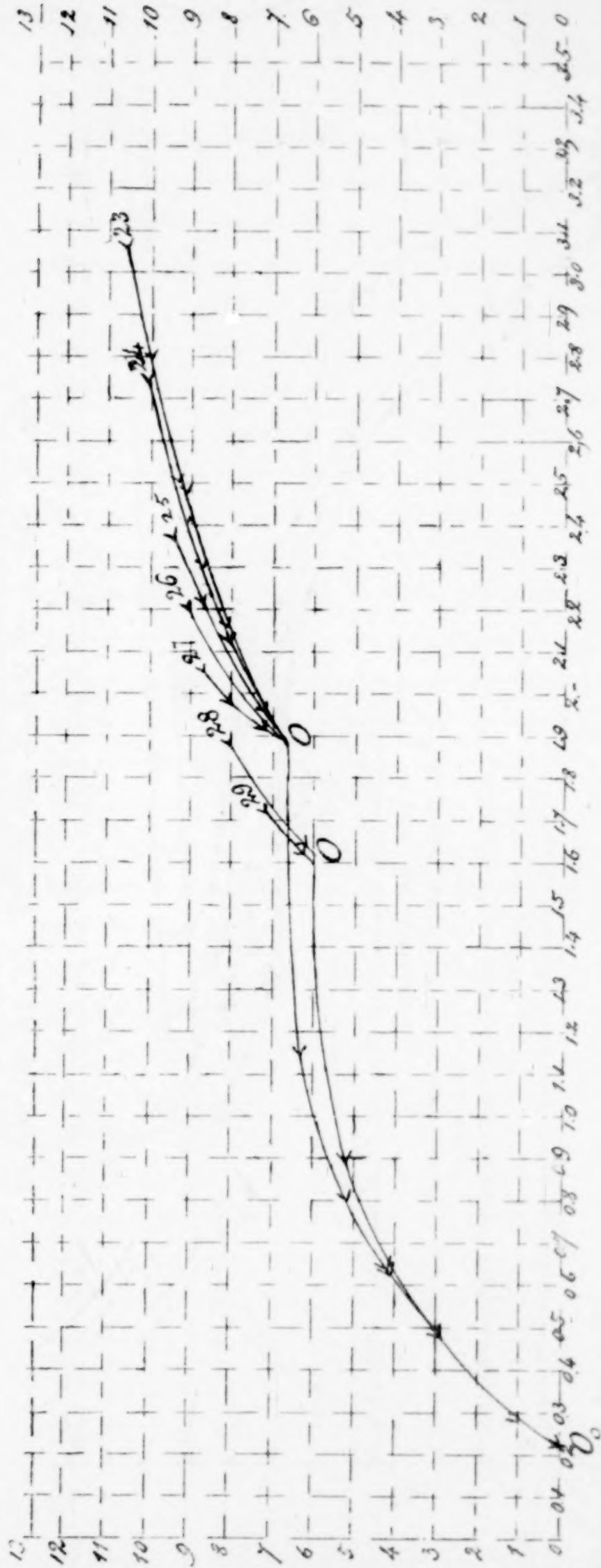


Fig. 7. Einfluss der Entwässerungs-Geschwindigkeit.



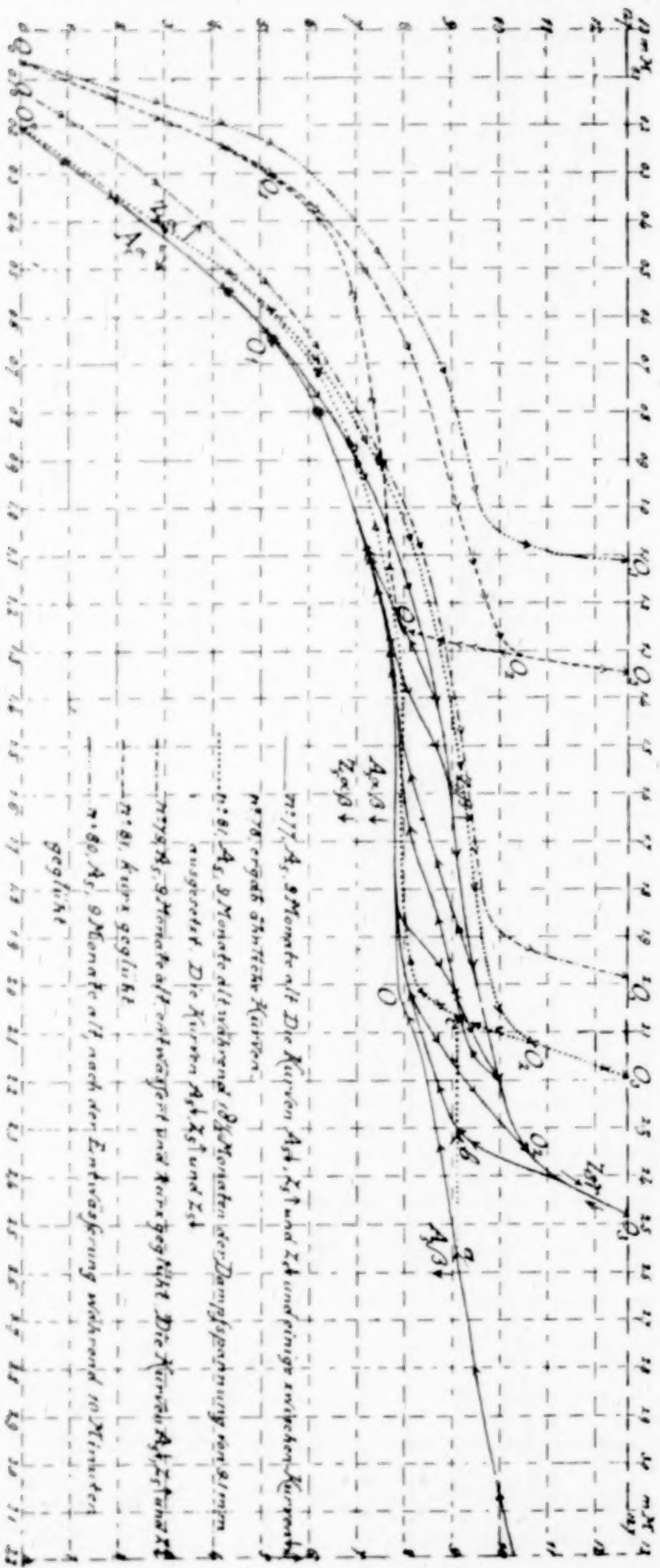
Gel A_1 (frisch) No. 20, 12, 13, 16, 14, 18.

Fig. 8. Einfluß der Entwässerungs-Geschwindigkeit.



Gel A₁ (3 Monate alt) No. 23 bis 29.

Fig. 9. Gel A_5 (9 Monate alt) No. 77, 78, 79, 80 und 81.



Die Strecke $b-c$ (punktiert) stellt die lange Ansetzung an 9.1 mm, während 18 $\frac{1}{2}$ Monaten, vor.

Fig. 10.

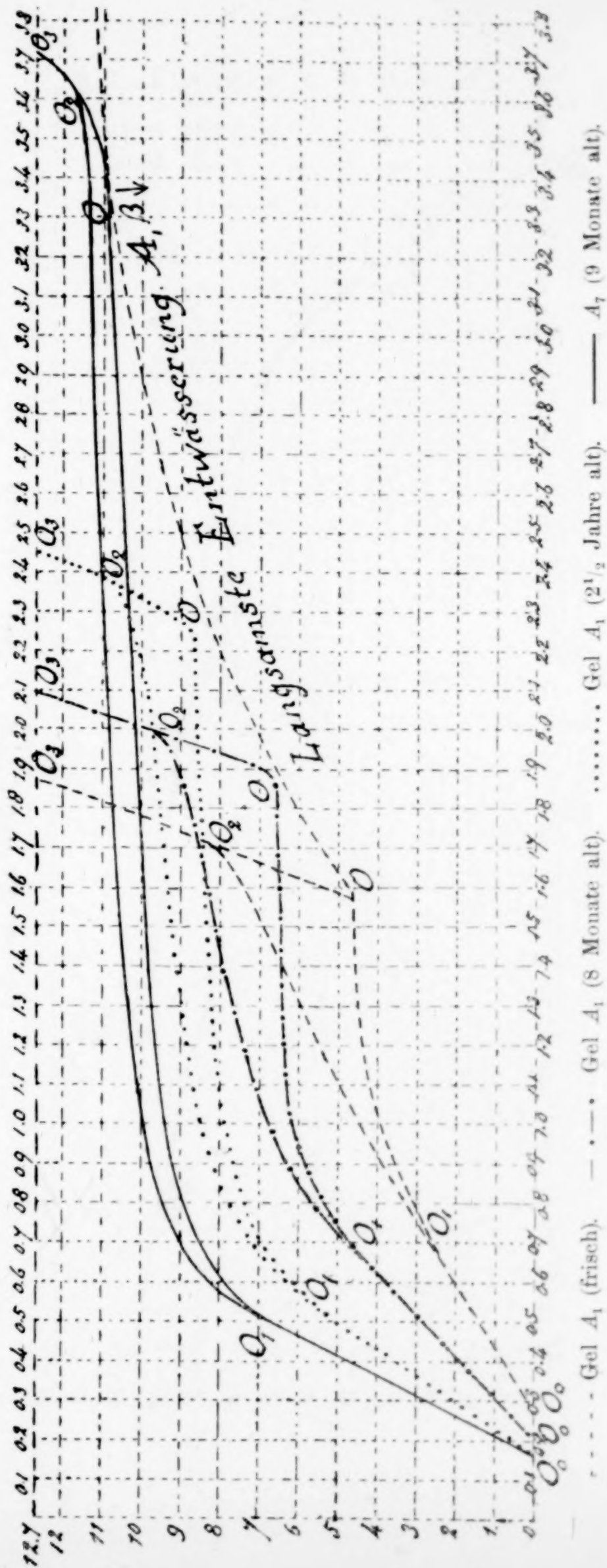


Fig. 11. Gel A_1 ($2\frac{1}{2}$ Jahre alt) No. 52.

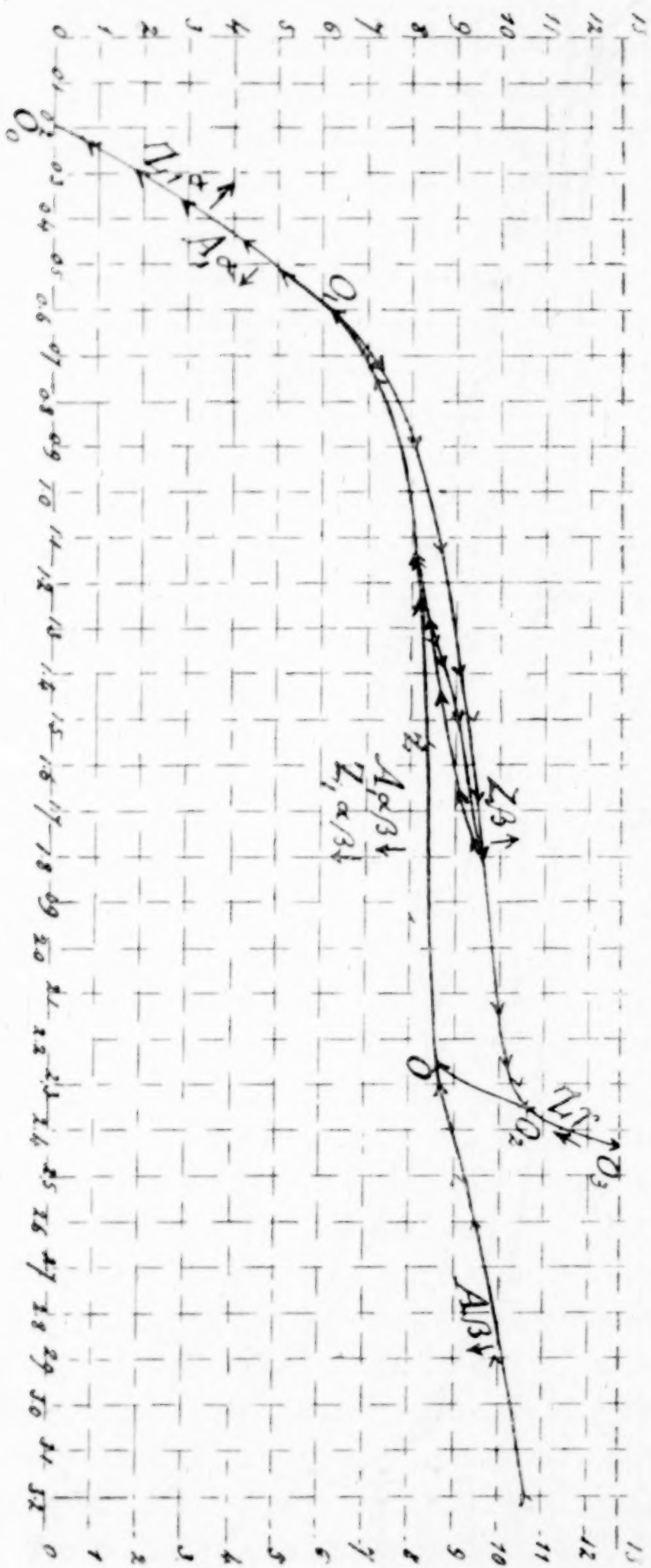


Fig. 12. Einfluß der Zeit.

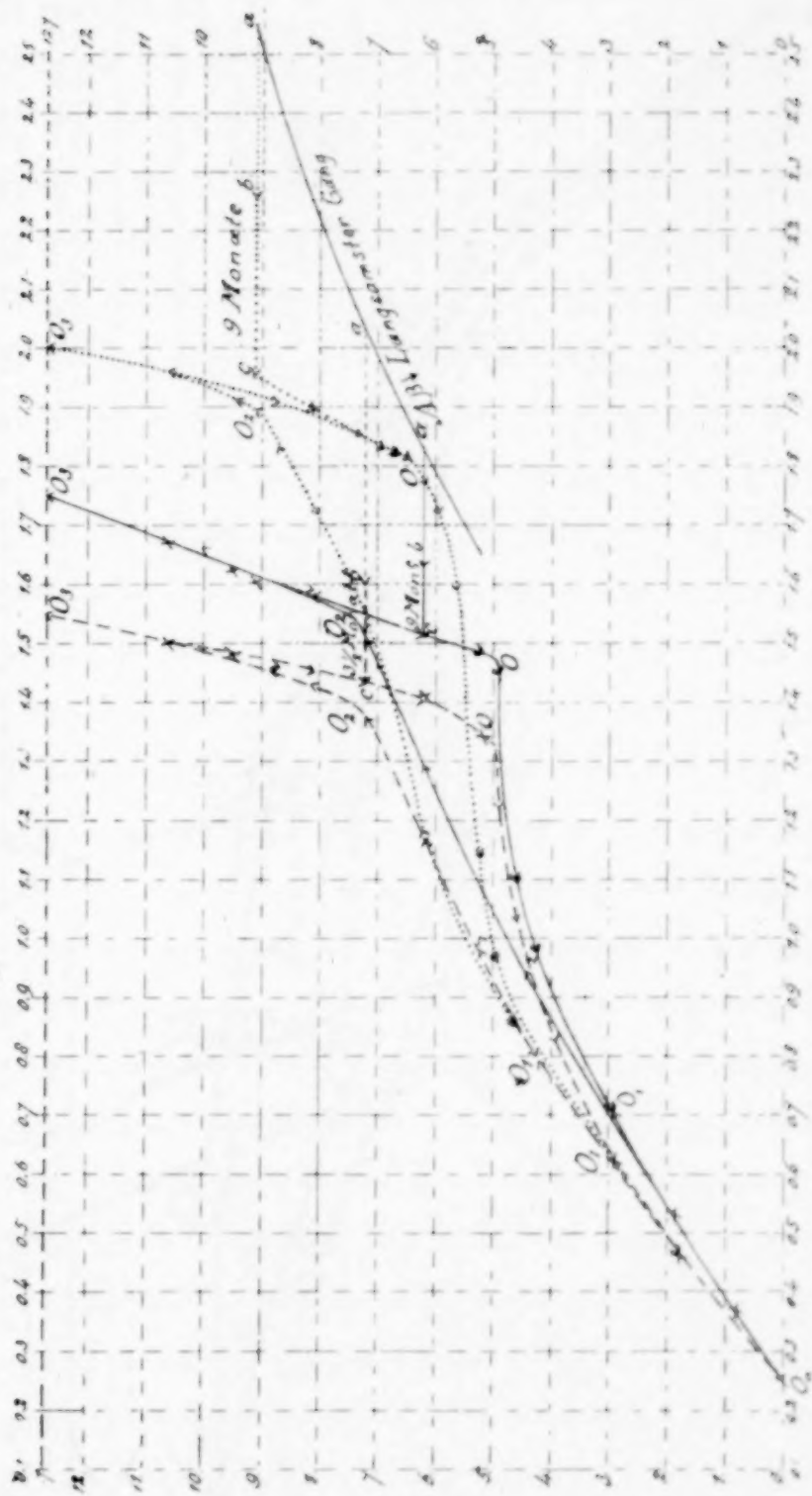
Gel A_1 (frisch) No. 59. — Gel A_1 (frisch) No. 65.Gel A₁ (frisch) No. 67.

Fig. 13. Einfluss der Zeit.

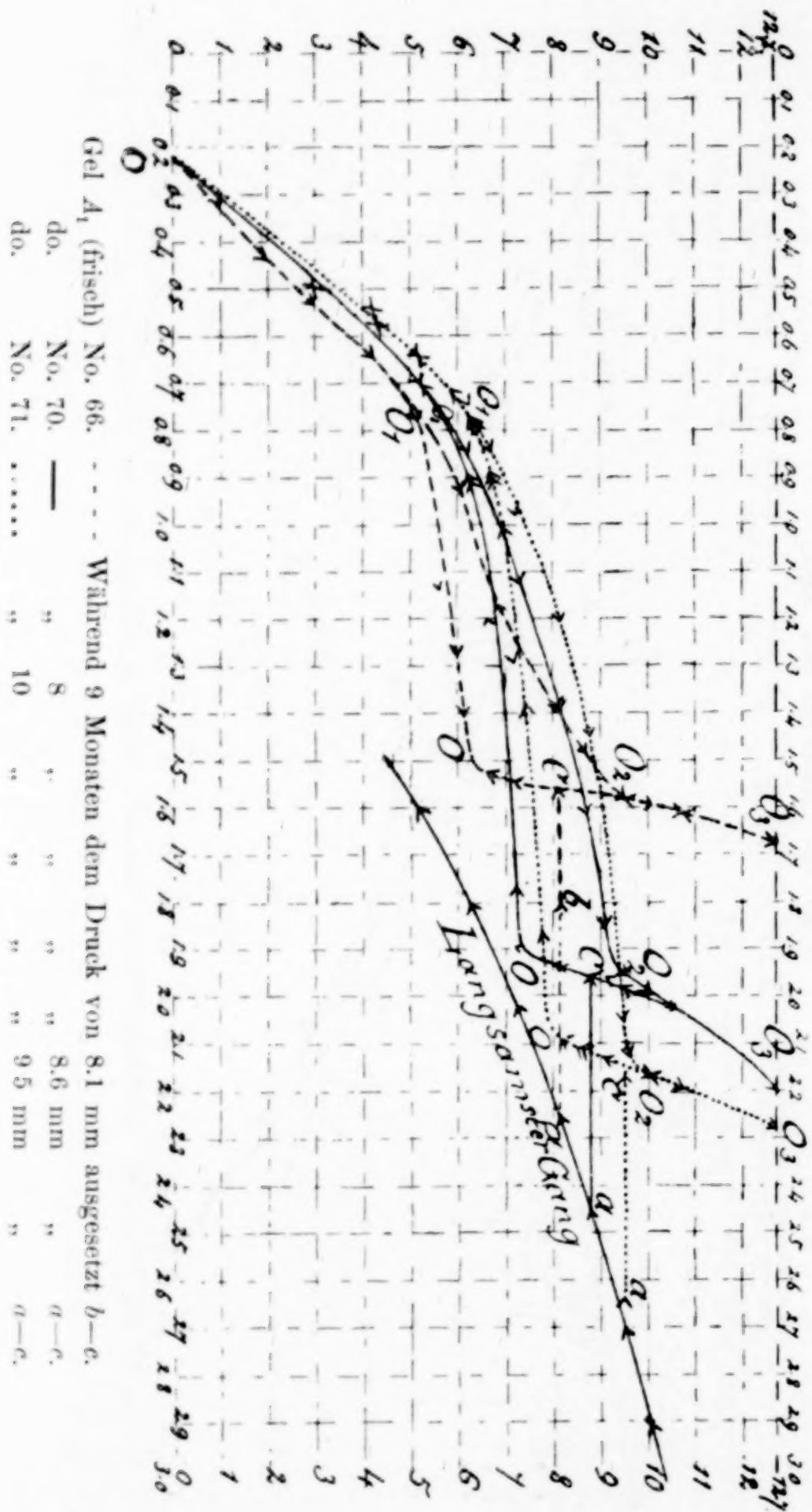
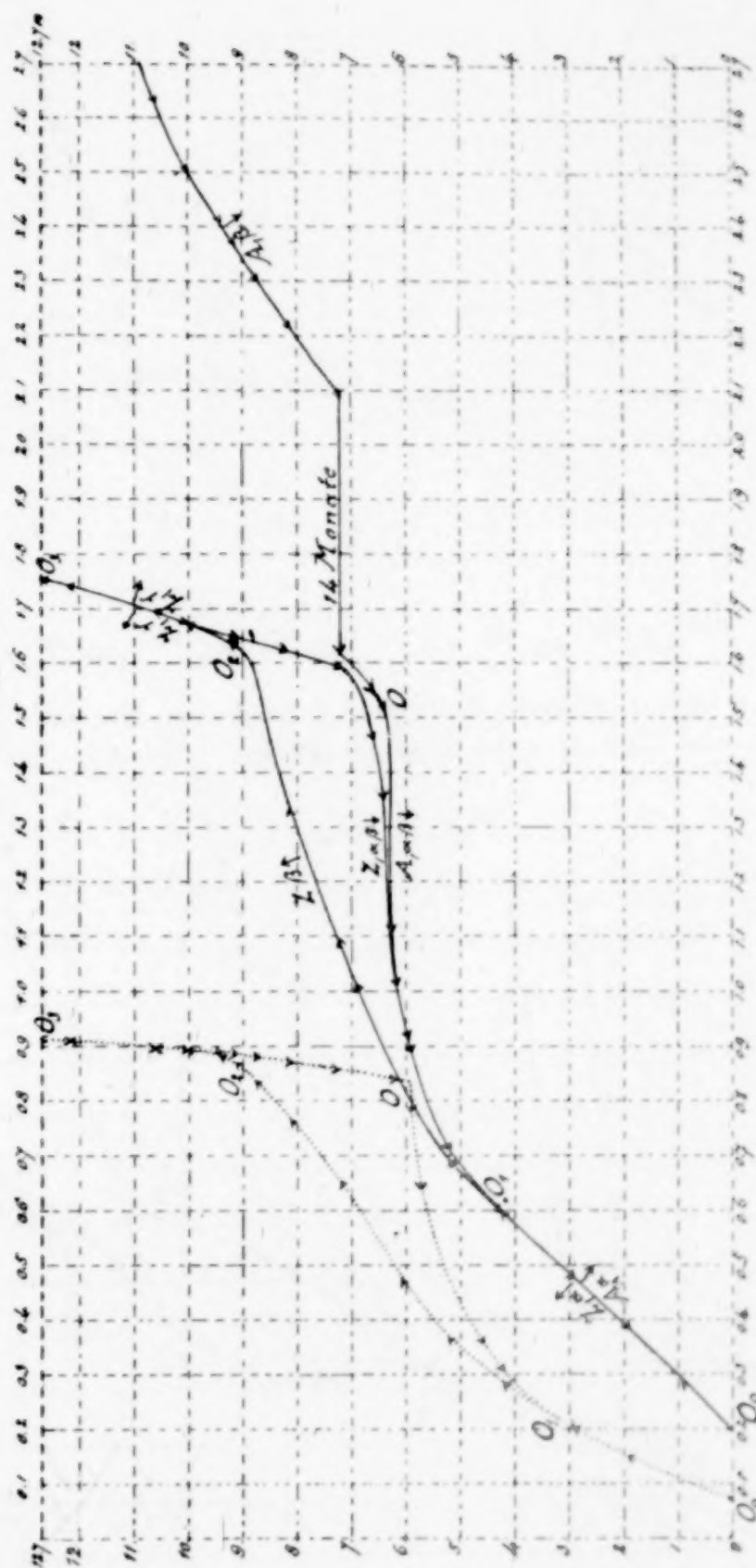


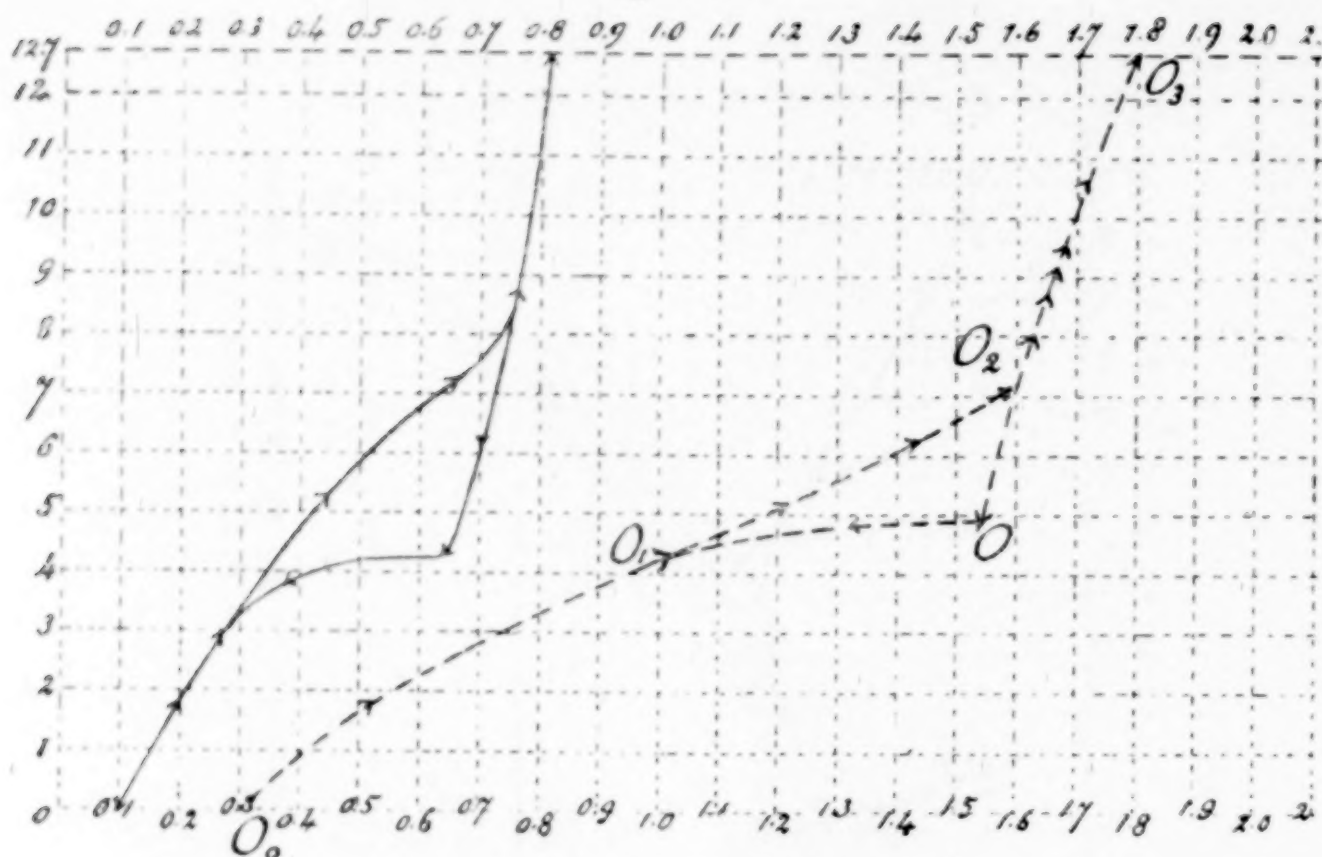
Fig. 14.



— Gel A_1 (frisch) No. 69 langsam entwässert bis zur Dampfspannung von 7.2 mm, und sodann während 14 Monaten unter diesem Druck verblieben. Die Kurven $A_1 \downarrow$, $Z_1 \uparrow$ und $Z_1 \downarrow$.

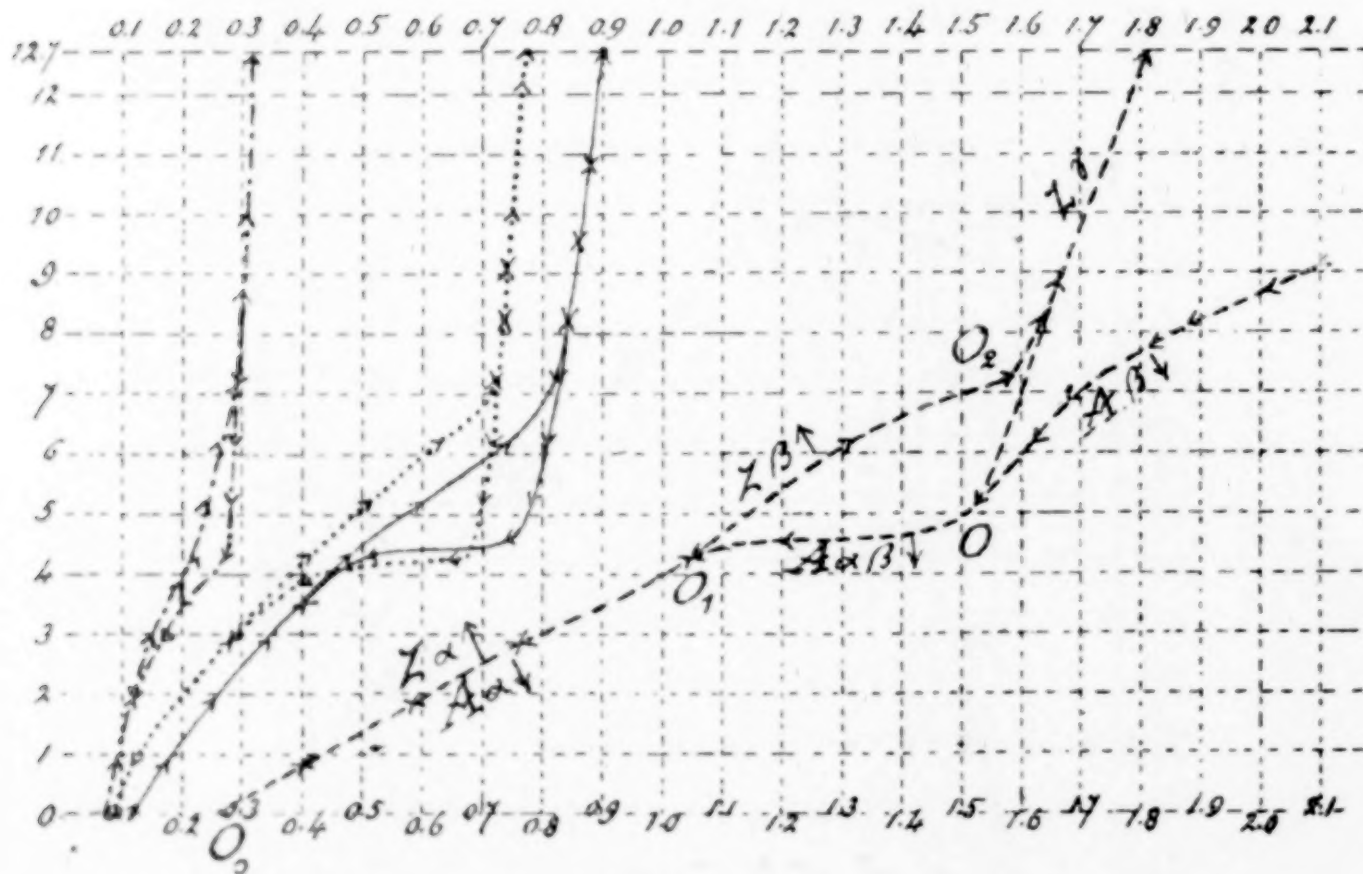
..... Derselbe nach kurzem Glühen.

Fig. 15a.



--- Gel A_1 (frisch) Kurven $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ No. 12.
 — Gel A_1 nach kurzem Glühen. No. 12.

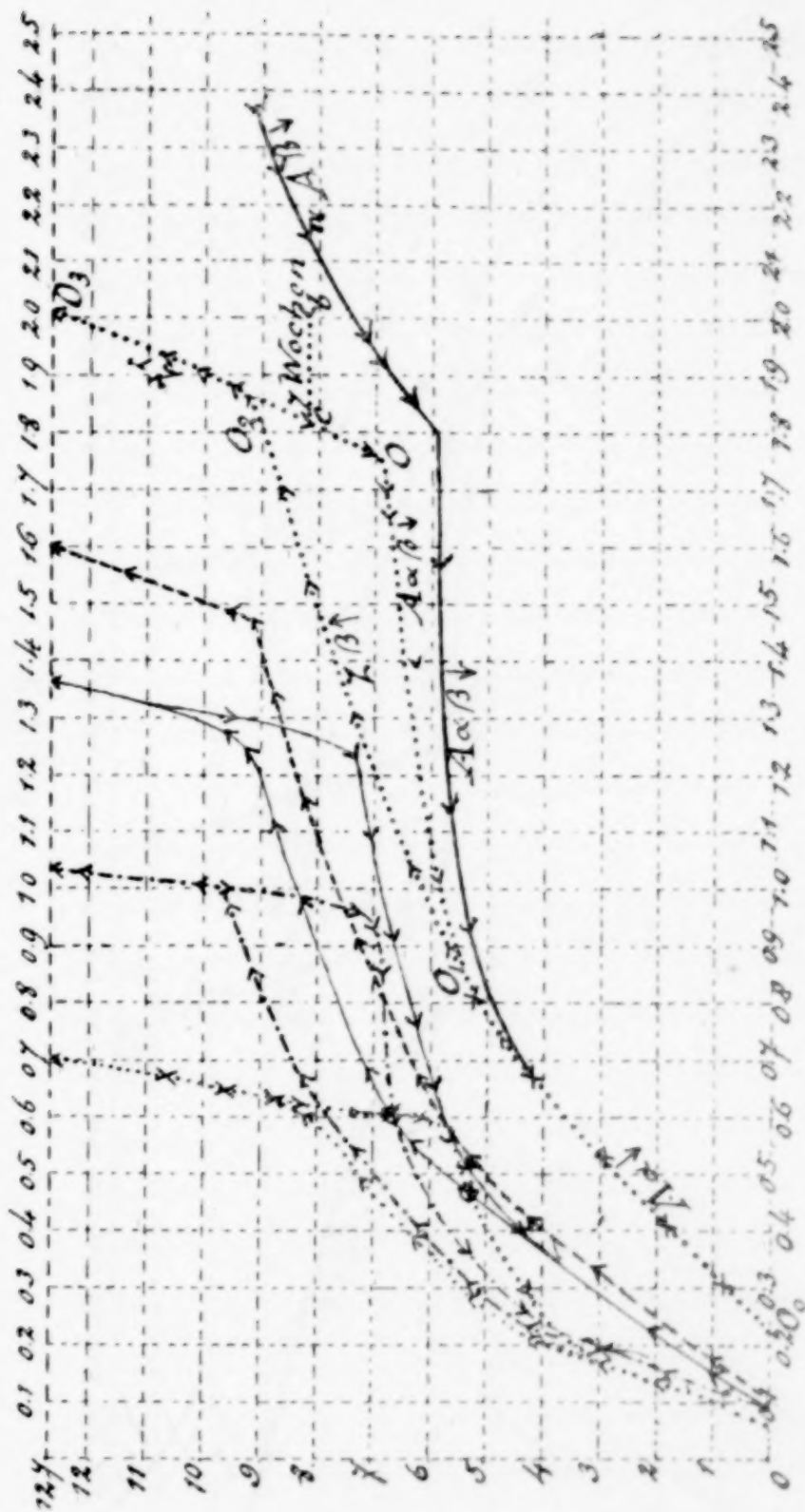
Fig. 15 b.



----- No. 16 Gel A_1 (frisch). Die Kurven $A\downarrow$, $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$.
 — No. 16 Gel A_1 kurz gegläht.
 No. 16 Gel A_1 noch einmal kurz gegläht.
 - - - No. 18 Gel A_1 (frisch). Nach der Entwässerung u. s. w. 10 Minuten gegläht. Die Kurven $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$.

Fig. 15c.

NB. No. 24—37 sind Gels A_1 derselben Bereitung, Punkte für zwei Kurven bestimmt, die zusammenfallen, sind angedeutet durch das Zeichen \otimes



— No. 37 $A_1 \downarrow$ (3 Monate alt).

..... No. 35 A_1 (8 Monate alt) schnell entwässert unter 8.2 mm (Punkt b), dann 7 Wochen unter 8.2 mm Druck verblieben, dann Entwässerung u. s. w. $A_1 \downarrow$, $Z_1 \uparrow$ und $Z_1 \downarrow$.

----- No. 24—29 A_1 nach Entwässerung u. s. w. kurz gegläht. Nur $Z_1 \uparrow$ ist bestimmt.

— No. 24—29 A_1 nach zweiter kurzer Glühung.

... No. 24—29 A_1 nach dritter kurzer Glühung.

..... No. 32 A_1 nach längerem Glühen (10 Minuten).

Fig. 15d.

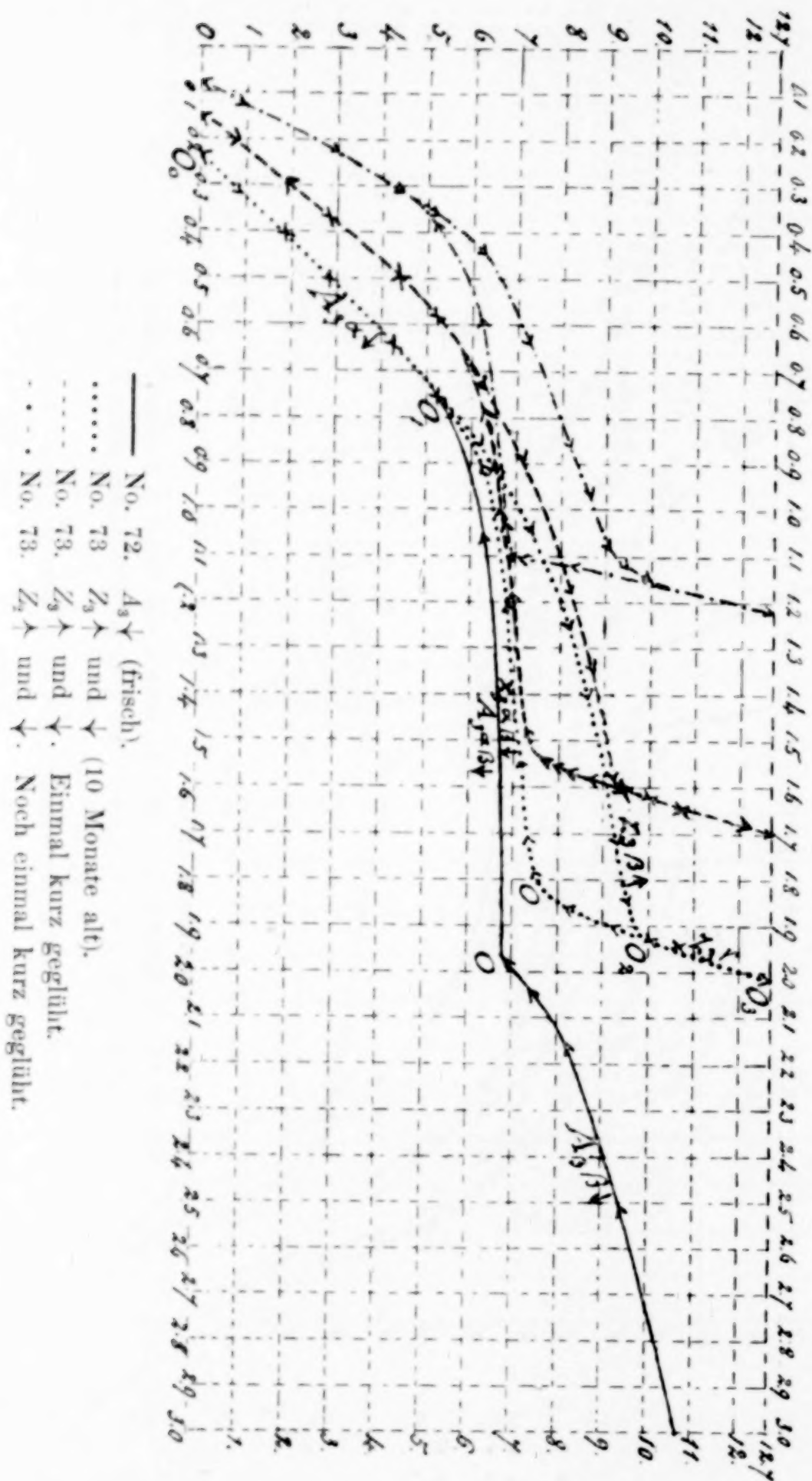
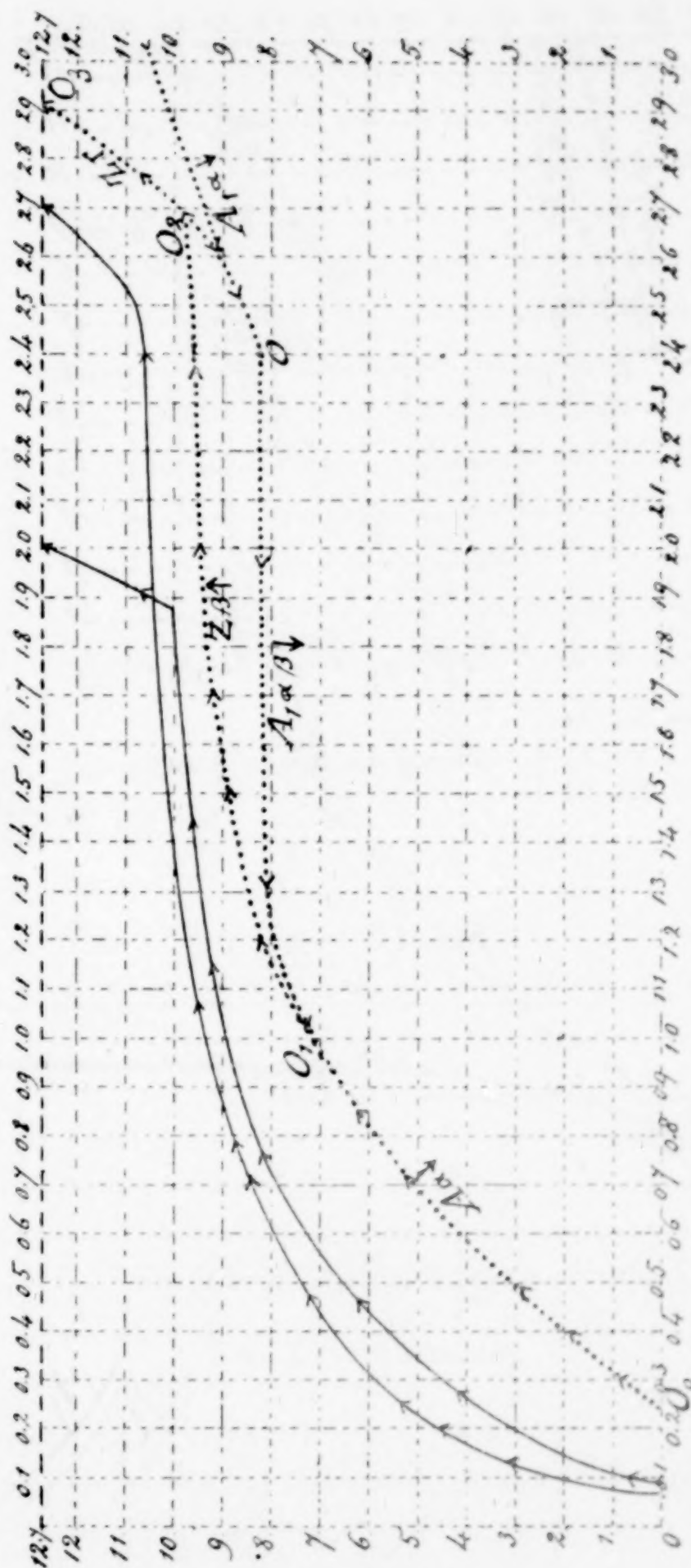


Fig. 15e.



- No. 43. A_1 ($3\frac{1}{2}$ Jahre alt). Die Kurven $A_1 \downarrow$, $Z_1 \uparrow$ und $Z_1 \downarrow$.
- No. 43 kurz gegläht. Nur $Z_1 \uparrow$ ist bestimmt.
- No. 57 kurz gegläht. Nur $Z_1 \uparrow$ ist bestimmt.

Fig. 16.

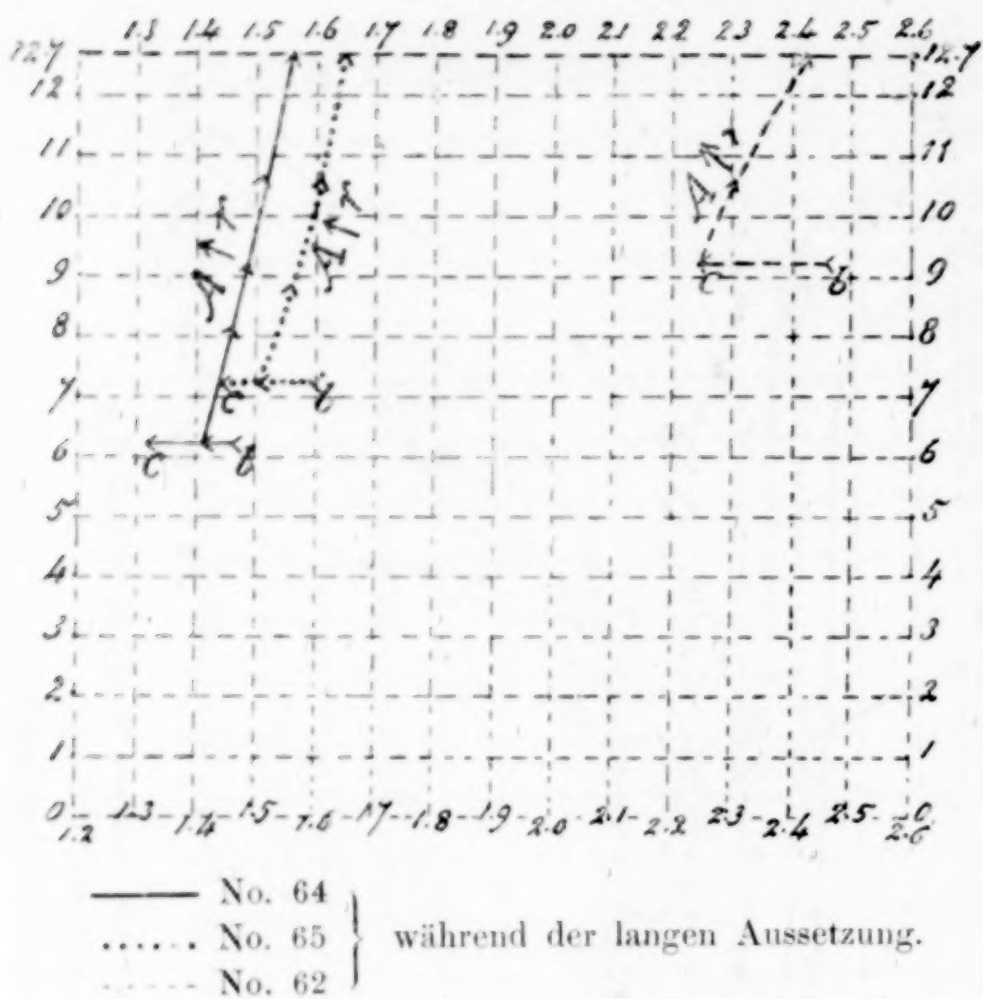


Fig. 17.

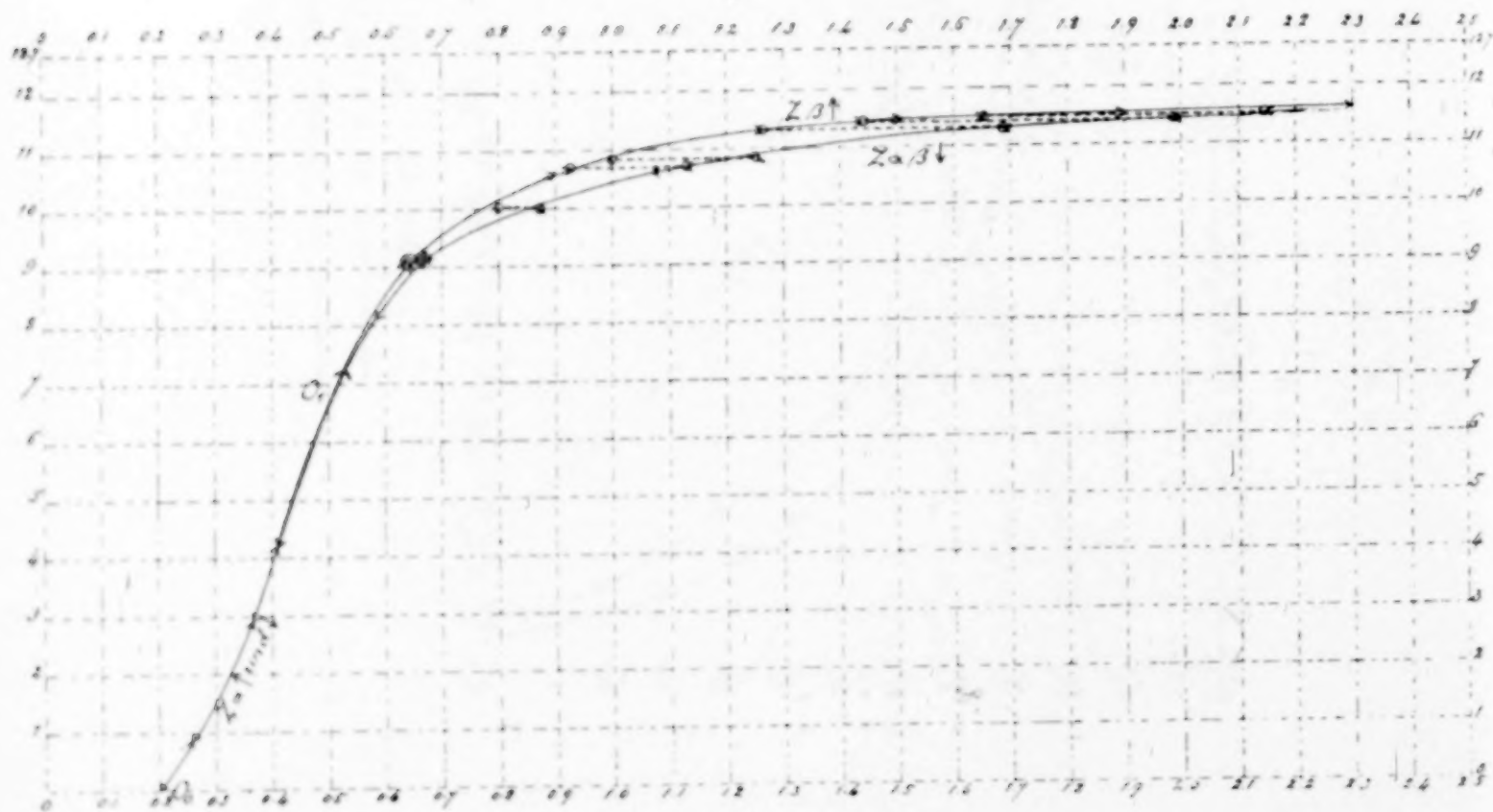


Fig. 1 (schematisch).

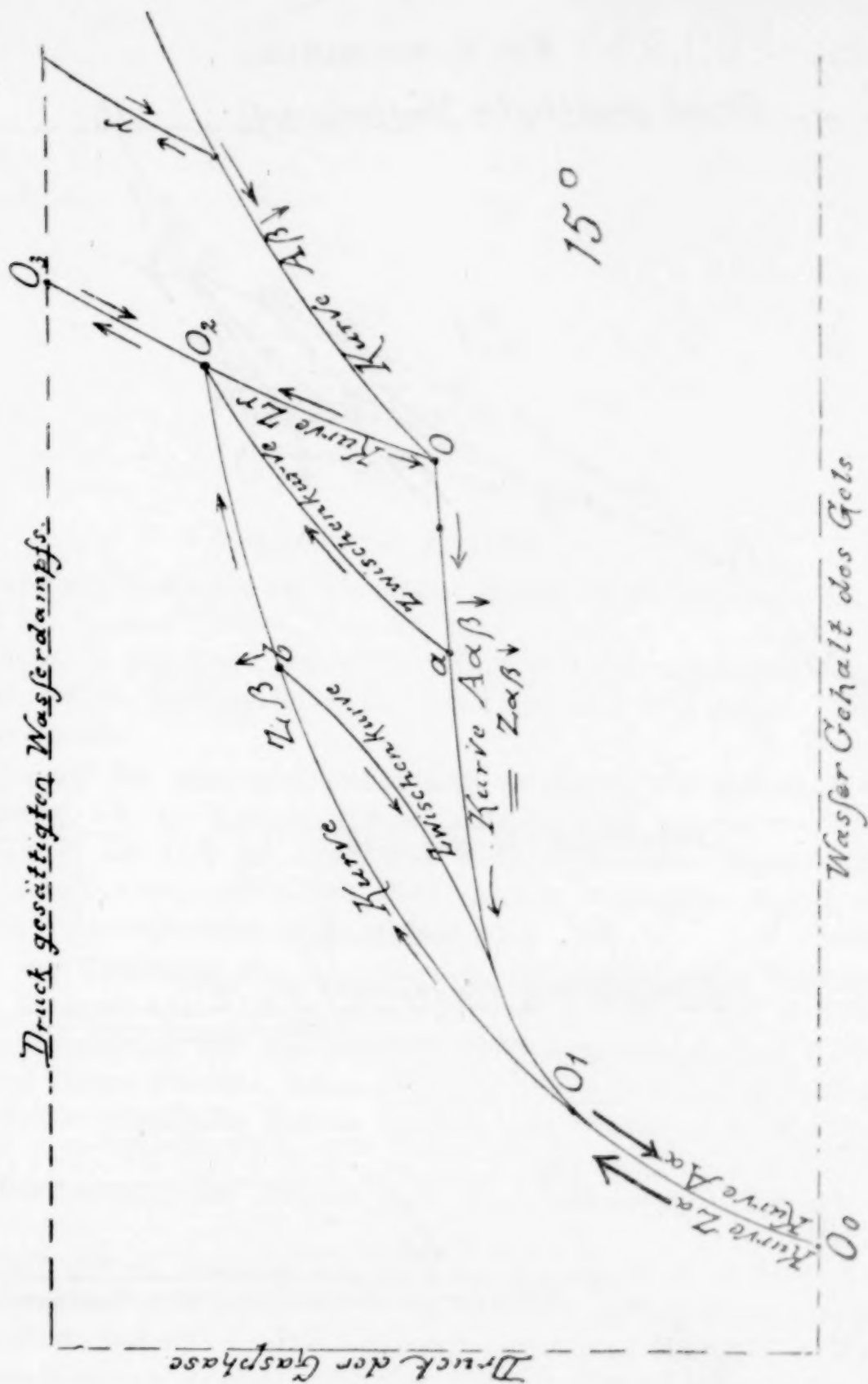
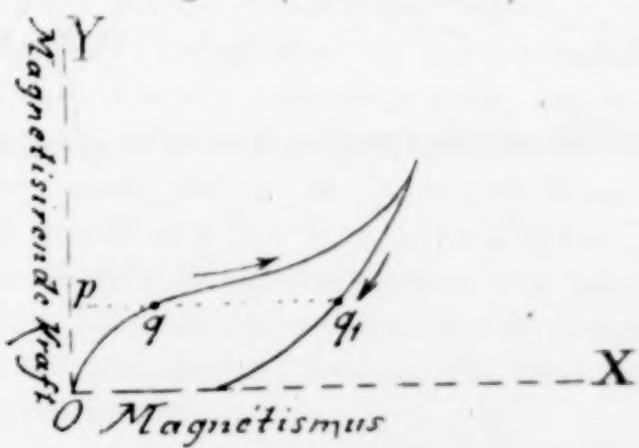


Fig. 2 (schematisch).



Referate.

Argon und Helium.

Untersuchung von Gasen aus verschiedenen Mineralwässern, von AL. KELLAS und W. RAMSAY. (*Chem. News* 72, 295.)

Verf. haben in den Gasen verschiedener Quellen Argon nachweisen können. Das Gas einer heißen Springquelle bei Reykjavik enthielt 1.14 % Argon. Helium war nicht vorhanden. *E. Thiele.*

Über den Gehalt der atmosphärischen Luft an Argon vor und nach der Atmung, von AL. KELLAS. (*Chem. News* 72, 308.)

Der Gehalt der Luft an Argon war nach mehrfachem Einatmen (der Kohlensäuregehalt betrug schliesslich 13.64 %) nicht verringert. Argon wird also durch den Atmungsprozess nicht berührt. *E. Thiele.*

Vorschlag zur Trennung des Argons vom atmosphärischen Stickstoff, von CLAUDIUS LIMB. (*Compt. rend.* 121, 887.)

Durch Einwirkung von Natrium auf Fluorbaryum erhielt Verf. Baryum in Form einer grauen Substanz, welche Stickstoff kräftig absorbiert. Er schlägt daher vor, das so dargestellte Baryum an Stelle von Lithium zu benutzen. *E. Thiele.*

Über die Bestimmung des Argons, von TH. SCHLOESING JR. (*Compt. rend.* 121, 525.)

Das Luftvolumen, von welchem Verf. bei der quantitativen Bestimmung des Argons ausgeht, enthält ungefähr $1\frac{1}{2}$ l Stickstoff. Alle Messungen werden über Quecksilber ausgeführt. Die Isolierung des Argons geschieht in einem besonders konstruierten Apparat nach der üblichen Methode, Absorption des Sauerstoffes durch rotglühendes Kupfer, Absorption der Hauptmenge des Stickstoffes durch rotglühendes Magnesium und der letzten Spuren desselben durch Einwirkung des elektrischen Funkens auf den mit Sauerstoff vermischten Rückstand bei Gegenwart von Ätzkali, und Entfernung des Sauerstoffüberschusses durch Phosphor. Daß bei diesem Verfahren der Stickstoff quantitativ absorbiert wird, weist Verf. nach, indem er das so erhaltene Argon wieder mit chemischem Stickstoff mischt und den Vorgang wiederholt. Bis auf einen sehr kleinen Verlust wurde dieselbe Menge Argon wieder erhalten. Nach des Verf.'s Bestimmungen enthalten 100 Vol. atmosphärischer Stickstoff 1.183 Vol. Argon, oder 100 Vol. Luft 0.935 Vol. Argon, Zahlen, die eine Fehlergrenze von $\frac{1}{100}$ ihres Wertes nicht überschreiten. *E. Thiele.*

Über die Bestimmung des Argons, von TH. SCHLOESING JR. (*Compt. rend.* 121, 604.)

Verf. weist nach, daß der kleine Fehler, welchen seine quantitativen Bestimmungen des Argons (siehe das vorstehende Ref.) zeigten, nicht auf einer Einwirkung desselben auf die damit in Berührung kommenden Materialien beruht. Einige neue Analysen von verschiedenen Atmosphärenproben werden angeführt. E. Thiele.

Argon ein neuer Bestandteil der Atmosphäre, von Lord RAYLEIGH und W. RAMSAY. (*Proc. Roy. Soc.* 57 [1895], 265—286.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 9, 79—88.

Das Spektrum des Argons, von W. CROOKES. (*Proc. Roy. Soc.* 57 [1895], 287—290.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 9, 79—88.

Die Überführung des Argons in den flüssigen und festen Zustand, von K. OLSZEWSKI. (*Proc. Roy. Soc.* 57 [1895], 290—293.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 9, 79—88.

Das Funkenspektrum des Argons im Funkenspektrum der Luft, von W. N. HARTLEY. (*Proc. Roy. Soc.* 57 [1895], 293—296.)

Notiz über das Spektrum des Argons, von H. F. NEWALD. (*Proc. Roy. Soc.* 57 [1895], 346—350.)

Verf. hat schon früher Linien von unbekannter Herkunft im Spektrum stark verdünnter Luft erhalten, die, wie eine Vergleichung mit den Beobachtungen von CROOKES ergibt, mit den Linien des Argons identisch sind.

Rosenheim.

Über das rote Argonspektrum, von J. M. EDER und E. VALENTA. (*Wiener Monatshefte* 16, 893.)

Verf. haben genaue Messungen des roten Argonspektrums unternommen. Ein Teil der betreffenden Daten wird mitgeteilt. E. Thiele.

Untersuchungen über das Argon und seine Verbindungen, von M. BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 7, 5.)

Zusammenfassung der schon nach den Berichten in den *Compt. rend.* (s. *Diese Zeitschr.* 12, 64, 65 R.) referierten Arbeiten über die Verbindung des Argons mit Benzol und Schwefelkohlenstoff und die bei ersterer Reaktion auftretende Fluoreszenzerscheinung. E. Thiele.

Über einige physikalische Eigenschaften von Argon und Helium, von Lord RAYLEIGH. (*Chem. News* 73, 75.)

RAMSAY hatte vor einiger Zeit (*Phil. Trans.* 186, 221) das spec. Gewicht des Argons zu 19.941 bestimmt. Das Volum des Gases betrug bei diesen Versuchen 163 ccm und das Argon war dargestellt durch Absorption des Stickstoffes über erhitztem Magnesium. Verf. hat die Bestimmung in größerem Maßstabe wiederholt, indem er ein Volum von 1800 ccm zur Wägung brachte. Um den Versuch ausführen zu können, waren 3 Liter Argon erforderlich. Der Stickstoff wurde entfernt durch Einwirkung des elektrischen Funkens auf das mit Sauerstoff gemischte Gasgemenge, um zugleich die Identität des so dargestellten Argons mit dem nach der anderen Methode erhaltenen nachzuweisen. Die Reinigung von den übrigen Gasen geschah in der üblichen Weise. Als

Mittel mehrerer Bestimmungen ergab sich: 19.940, also übereinstimmend mit dem von RAMSAY gefundenen Wert. Ferner wurde die Brechung von Argon und Helium bestimmt: RAYLEIGH benutzte hierbei die Interferenzmethode von FRAUNHOFER. Die Gase befanden sich in 30.5 cm langen Röhren, die an den Enden mit Planplatten verschlossen waren. Als Brechungsexponent für das Argon (bezogen auf Luft) ergab sich: 0.961, für das Helium 0.146. — Bestimmungen der Viscosität des Argons und Heliums (ebenfalls bezogen auf Luft) ergaben: 1.21, resp. 0.96 (s. das Referat weiter unten). — Es schlossen sich daran Bemerkungen über einige Quellgase und über die Frage, ob Helium in der Atmosphäre enthalten ist. Nach der Beobachtung von RAMSAY ist die Löslichkeit des Heliums in Wasser nur 0.007, weniger als $\frac{1}{3}$ so groß, wie die des Argons. Wird nun aus der atmosphärischen Luft dargestelltes Argon mehrfach mit Wasser behandelt, so müßte eine Anreicherung des Heliums stattfinden. Bei entsprechenden Versuchen konnte aber die D_3 -Linie spektroskopisch in keinem Falle nachgewiesen werden. Wenn Helium in der Atmosphäre zugegen ist, so kann es nur in ganz geringer Menge sein, wahrscheinlich noch weniger als $\frac{1}{10000}$.

E. Thiele.

Helium und Argon: Ihre Stellung unter den Elementen, von R. M. DEELEY. (*Chem. News* 72, 297.)

Im Anschluß an frühere Betrachtungen über eine neue Anordnung der Elemente (s. *Diese Zeitschr.* 5, 239; 6, 332; *Trans. Chem. Soc.* 1894) bespricht Verf. die Stellung von Argon und Helium. Letzteres würde zwischen Wasserstoff und Lithium stehen als erstes Glied der Metalle der alkalischen Erden. Argon würde zwischen Fluor und Natrium, vor den Stickstoff zu stellen sein. Näheres vergl. im Original.

E. Thiele.

Helium und das Gas X, von R. M. DEELEY. (*Chem. News* 73, 13.)

Die vor kurzem (siehe das vorstehende Ref.) besprochene Anordnung der Elemente mußte eine geringe Änderung erfahren, da es seitdem wahrscheinlich geworden ist, daß in dem Helium eine Mischung von wenigstens zwei Elementen vorliegt.

E. Thiele.

Über Argon und Helium, Sitzungsbericht der British Association. (*Chem. News* 72, 223.)

Der Bericht enthält folgende Abhandlungen und Vorträge: Über Refraktion und Viscosität des Argons und Heliums von Lord RAYLEIGH. Spezifische Brechung und periodisches Gesetz mit Bezug auf Argon und andere Elemente, von J. H. GLADSTONE. Über die Möglichkeit, Schlussfolgerungen auf den einfachen oder zusammengesetzten Charakter eines Gases aus dem Charakter seines Spektrums zu ziehen, von SCHUSTER. Über die Deutung der Linienspektren, von JOHNSTONE STONEY.

E. Thiele.

Über die Gegenwart von Argon und Helium in den Gasen einer Mineralquelle, von CH. MOREU. (*Compt. rend.* 121, 819.)

In den aus der Lithionquelle von Maizières aufgefangenen Gasen konnte Helium und Argon nachgewiesen werden.

E. Thiele.

Über das Vorkommen von Argon und Helium in einigen Mineralwässern, von CH. BOUCHARD. (*Compt. rend.* 121, 392.)

Es ist dem Verf. gelungen, in den aus verschiedenen Schwefelwässern der Pyrenäen aufsteigenden Gasblasen, welche bisher für Stickstoff gehalten wurden, Argon und Helium nachzuweisen. Die aus verschiedenen Quellen erhaltenen

Gase zeigten verschiedenes Spektrum. Ein Gas zeigte neben den Heliumlinien neue unbekannte Linien, welche auf die Anwesenheit eines fremden Elementes schließen lassen. Verf. ist damit beschäftigt, die Zusammensetzung einer Reihe der aus den verschiedenen Quellen erhaltenen Gase zu untersuchen. *E. Thiele.*

Über den Ursprung von Argon und Helium in den aus verschiedenen Schwefelquellen aufsteigenden Gasen, von L. TROOST und L. OUVARD. (*Compt. rend.* 121, 798.)

Verf. haben die aus Seinenwasser und Meerwasser erhaltenen Gase untersucht, und fanden neben dem Argonspektrum nur sehr zweifelhafte Spuren des Heliumspektrums. Darnach kann also das in verschiedenen Mineralquellen entdeckte Helium wenigstens nicht aus der Atmosphäre herrühren. Es wird jedenfalls aus den von dem Quellwasser berührten und teilweise zersetzten Gesteinmassen entnommen sein. *E. Thiele.*

Über Brechung und Viscosität von Argon und Helium, von Lord RAYLEIGH. (*Chem. News* 72, 152.)

Verglichen mit trockener Luft ist das Brechungsvermögen ($\mu-1$) des Argons 0.961, das des Heliums 0.146. Gleichfalls auf trockene Luft bezogen ist die Viscosität des Argons 1.21, die des Heliums 0.96. *E. Thiele.*

Über die Ausdehnung von Argon und Helium durch die Wärme, verglichen mit der des Wasserstoffes und der Luft, von J. P. KUENEN und W. W. RANDALL. (*Chem. News* 72, 294.)

Verf. haben die Ausdehnung von Argon und Helium durch die Wärme bestimmt und vergleichen damit die Ausdehnung von Wasserstoff und Luft. Bei der Schwierigkeit derartiger Untersuchungen sind die Resultate nicht sehr befriedigend ausgefallen. Doch zeigen sie zur Genüge, daß Argon und Helium sich wie perfekte Gase verhalten und innerhalb der untersuchten Temperaturdifferenzen keine Abweichungen von den allgemeinen Gasgesetzen erkennen lassen. *E. Thiele.*

Über die Verbindung des Magnesiums mit Argon und Helium, von L. TROOST und L. OUVARD. (*Compt. rend.* 121. 394.)

Bekanntlich wird zur Darstellung von Argon und Helium der die Gase enthaltende Stickstoff über rotglühendes Magnesium oder Lithium geleitet, und das so vom größten Teil des Stickstoffes befreite Gemenge in PLÜCKER'schen Röhren, die an Stelle der Platindrähte Magnesiumdraht enthalten, der Einwirkung der elektrischen Entladung unterworfen, um den letzten Rest von Stickstoff zu entfernen. Nimmt man sehr starke Ströme, so läßt sich auch der ganze Stickstoff direkt in den PLÜCKER'schen Röhren absorbieren. Die Absorption geht zunächst sehr langsam vor sich, bei steigender Verdünnung erhitzt sich jedoch der Magnesiumdraht, so daß Spuren von Magnesium verdampfen und die Verbindung mit Stickstoff sehr schnell erfolgt. Im Spektrum verschwinden dann die Stickstofflinien bald, und die Argon- und Heliumlinien werden deutlich sichtbar. Läßt man nun aber die starke Entladung mehrere Stunden lang fortgehen, so wird die Intensität dieser Linien langsam vermindert, und schließlich verschwinden sie ganz. Argon und Helium, welche sich also mit rotglühendem Magnesium nicht zu verbinden scheinen, vereinigen sich mit dem Metall oder vielmehr mit dessen Dampf unter der Einwirkung starker Entladungen. Platin scheint sich gegenüber dem Argon ähnlich zu verhalten. *E. Thiele.*

Das Helium, ein Gas, der Bestandteil mancher Mineralien (I. Mitteilung),

VON WILLIAM RAMSAY. (*Proc. Roy. Soc.* 58 [1895], 81—89.)

Das Schlufsergebnis dieser Arbeit ist folgendes: „Aus dem Cleveit und wahrscheinlich auch aus einigen anderen Mineralien kann ein Gas (durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4) gewonnen werden, das leichter als alle bekannten Gase, Wasserstoff ausgenommen, ist. Ob dieses Gas eine Mischung oder eine einheitliche Substanz ist, bleibt unentschieden. Da das Spektrum einige Linien des Argons aufweist, so kann man zwar zu dem Schlusse kommen, dafs Argon ein Gemisch ist, doch ist das übereilt, bevor nicht weitere Fraktionierungsversuche angestellt werden. Die Hauptähnlichkeit des Heliums und Argons, ihre Reaktionslosigkeit gegen rotglühendes Magnesium und gegen den Funkenstrom in der Sauerstoffatmosphäre in Gegenwart von Kaliumkarbonat macht es wahrscheinlich, dafs beide derselben natürlichen Gruppe angehören. Ist nun das Atomgewicht des Argons = 20, dann erhält man bei Abzug von 16 — der Differenz der Atomgewichte der Glieder der ersten Reihe vom Lithium bis Fluor, von den entsprechenden der zweiten Reihe, vom Natrium bis Chlor — den Wert 4, der ziemlich annähernd der gefundenen Dichte des Heliums entspricht. Ist andererseits das Atomgewicht des Argons 40, so erhält man durch Abzug von 32, zweimal der Differenz, den Wert 8, der annähernd 2. 3.9 ist. Welche Betrachtungsweise richtig ist, wird die Zeit lehren.“ *Rosenheim.*

Über das neue aus dem Uraninit erhaltene Gas, VON J. NORMAN LOCKYER.

II. bis V. Mitteilung. (*Proc. Roy. Soc.* 58 [1895], 113—116, 116—120, 192, 193—194.)

Beobachtung über das Spektrum des Heliums. (Vergl. *Diese Zeitschr.* 10, 299, 304.) *Rosenheim.*

Über ein Gas mit dem Spektrum des Heliums, des als Ursache der D_3 -Linie des Koronaspektrums angenommenen Elementes, VON WILLIAM RAMSAY.

Vorläufige Mitteilung. (*Proc. Roy. Soc.* 58 [1895], 65—67.) Vergl. *Diese Zeitschr.* 9, 243 R.

Über das neue aus dem Uraninit erhaltene Gas (vorläufige Mitteilung), VON J. NORMAN LOCKYER.

(*Proc. Roy. Soc.* 58 [1895], 67—70.) Verf. hat das Spektrum des Heliums photographiert und giebt eine genaue Beschreibung der einzelnen Linien und vergleicht sie mit Linien der Chromosphäre. Vergl. *Diese Zeitschr.* 10, 304 Ref. *Rosenheim.*

Über die Wellenlänge der D_3 -, Heliumlinie, VON A. DE FOREST PALMER.

(*Chem. News* 73, 14.) Genaue spektroskopische Messungen der D_3 -Linie der Sonnenkorona ergaben als Wellenlänge 587, 5939 \pm 0.006. *E. Thiele.*

Über die aus Eliasit erhaltenen Gase, VON J. NORMAN LOCKYER.

(*Chem. News* 72, 283.) Die durch Erhitzen des Minerals im Vacuum erhaltenen Gase wurden spektroskopisch untersucht und dabei eine Reihe von Linien beobachtet, die unbekannten Elementen zuzuschreiben sind. Die Linien erscheinen nicht alle zu gleicher Zeit, und verschiedene Fraktionen des durch Erhitzen gewonnenen Gases zeigten teilweise verschiedene Linien. Verf. schließt daraus, dafs hier, ebenso wie bei den aus Cleveit und Bröggerit erhaltenen Gasen, ein Gemenge verschiedener Elemente vorliegt. *E. Thiele.*

Gruppe I. Alkalien und Analoga.

Über eine Lithiumwasserstoffverbindung, von GUNTZ. (Compt. rend. 122, 245.)

Erhitzt man metall. Lithium in einem Wasserstoffstrom bis nahe zur Rotglut, so findet eine Absorption des Wasserstoffes statt, die jedoch bald aufhört. Das Lithium ist dann mit einer dünnen, weissen Schicht bedeckt, welche wie geschmolzenes Lithium aussieht, und Wasser zersetzt. Erhitzt man bis zur lebhaften Rotglut, so geht die Verbindung unter Feuererscheinung vor sich, das Lithium verbrennt im Wasserstoffstrom, und die Wasserstoffverbindung setzt sich an den Wänden der Röhre als weisses Pulver ab. Der Körper zersetzt sich mit Wasser unter Abgabe von Wasserstoff, an der Luft ist er beständig, ebenso beim Erhitzen im Wasserstoffstrom. Beim Erhitzen in Luft- oder Stickstoffatmosphäre zersetzt er sich. Die Analyse ergab die Formel LiH . Da Lithiumwasserstoff beständig ist, und auf ein verhältnismässig geringes Gewicht grosse Mengen Wasserstoff enthält, — 1 kg LiH giebt $250 \text{ g} = 2780 \text{ l}$ Wasserstoff, — so würde, falls es gelänge, das Lithium billig darzustellen, der Lithiumwasserstoff als eine leicht transportable Quelle von Wasserstoff in der Technik Verwendung finden können.

E. Thiele.

Über die Absorption des Stickstoffes durch Lithium bei gewöhnlicher Temperatur, von H. DESLANDRES. (Compt. rend. 121, 886.)

Lithium absorbiert schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, aber vollkommen den Stickstoff. Die entstehende dunkle Schicht auf dem Metall verlangsamt die Reaktion in beträchtlichem Masse.

E. Thiele.

Über Lithiumsubchlorid, von GUNTZ. (Compt. rend. 121, 945.)

Bei Darstellung des Lithiums darf das geschmolzene Lithiumchlorid nicht zu hoch erhitzt werden, da sich das Lithium im geschmolzenen Chlorlithium löst. Erhitzt man molekulare Mengen von Lithium und Chlorlithium bis zur Rotglut, so wird das Lithium unter Bildung des Subchlorides Li_2Cl gelöst. Die erkaltete Schmelze zeigt eine etwas graue Farbe und ist sehr hart. Wasser wird durch den Körper ebenso heftig zersetzt, wie durch Lithium, nach der Formel $\text{Li}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{LiCl} + \text{LiOH} + \text{H}$. Das auf dem beschriebenen Wege dargestellte Lithiumsubchlorid riecht nach Ammoniak, da es immer kleine Mengen von Lithiumazotid enthält. — Übrigens verwandelt sich Lithiummetall an feuchter Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam in das Azotid.

E. Thiele.

Über die Gegenwart von Natrium in dem auf elektrolytischem Wege dargestellten Aluminium, von HENRI MOISSAN. (Compt. rend. 121, 794.)

Wie Verf. früher (s. *Diese Zeitschr.* 8, 239 R.) gezeigt hat, enthält das käufliche Aluminium häufig Stickstoff und Kohlenstoff. Neue Untersuchungen von verschiedenen Proben ergaben auch einen Gehalt von $0.1 - 0.3\%$ Natrium. Verf. liess Aluminiumfeilspäne mehrere Wochen in Berührung mit Wasser und erhitzte das Wasser täglich zum Sieden. Die mit Salzsäure versetzte und in Platinschalen verdampfte Lösung hinterliess dann einen Rückstand, der sich als Chlornatrium erwies. Dieser Gehalt an Natrium hat einen bedeutenden Einfluss auf die Beständigkeit des Aluminiums und seiner Legierungen gegen Wasser, und verursacht auch, zusammen mit der Verunreinigung durch Stickstoff und Kohle, manche Übelstände bei der Verarbeitung des Metalles.

E. Thiele.

Über Verbindungen des Phosphors mit Kalium und Natrium, von C. HUGOT.
(*Compt. rend.* 121, 206.)

Durch Einwirkung von Phosphor auf in flüssigem Ammoniak gelöstes Kalium- und Natriumammonium (die Reaktion fand in einem eigens konstruierten Apparat in einer Ammoniakatmosphäre statt) erhielt Verf. amorphe orangefarbene Körper, welche nach den bei der Synthese in Betracht kommenden Gewichtsmengen den Formeln $P_5K \cdot 3NH_3$ und $P_5Na \cdot 3NH_3$ entsprechen. Vorsichtig auf 180° erhitzt, verlieren sie alles Ammoniak, und bilden dann die Phosphoralkaliverbindungen P_5K und P_5Na , welche rotbraune Farbe zeigen und sich an feuchter Luft unter Bildung von Phosphorwasserstoff zersetzen. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung der Salzsäure auf Kupfer, von R. ENGEL. (*Compt. rend.* 121, 528.)

Verf. kommt zu folgenden Schlüssen: Eine Zersetzung der Salzsäure findet nicht mehr statt, wenn 10 ccm der Säure 49 Tausendstel Molekulargramm HCl enthalten. Diese Säure würde ungefähr der Formel $HCl + 10H_2O$ entsprechen. Die Zersetzung geht sehr langsam vor sich, wenn die Lösung mit Kupferchlorür gesättigt ist, selbst wenn die Säure viel konzentrierter ist, wie oben angeführt. Leitet man einen Strom Chlorwasserstoffgas in eine Kupferchlorürlösung bei Gegenwart von Kupfer, so tritt sehr heftige Zersetzung der Salzsäure ein.

E. Thiele.

Über die Einwirkung der Phosphorhalogenverbindungen auf metallisches Kupfer, von A. GRANGER. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 873.)
S. *Diese Zeitschr.* 10, 298 R.

Über Kupfersilicid, von M. VIGOUROUX. (*Compt. rend.* 122, 318.)

Durch Erhitzen einer Mischung von Kupfer und Silicium (100:10) im elektrischen Ofen erhielt Verf. das Silicid Cu_2Si in einer krystallinischen stahlgrauen Masse, die kleine Drusen mit nadelförmigen Krystallen enthält. Das spez. Gew. ist 6.9. — Chemisch verhält sich der Kupfersilicid wie die anderen Metallsilicide. Fluor greift es schon bei gewöhnlicher Temperatur an. Trockener Sauerstoff und Luft wirken erst bei Rotglut ein. Feuchte Luft oxydiert in der Kälte. Wasserdampf wird zersetzt.

E. Thiele.

Magnesiumsilbernitrit, von L. SPIEGEL. (*Chem. Ztg.* 19, [1895] 1423.)

Dieses Doppelsalz $19Mg(NO_2)_2 \cdot AgNO_2 \cdot 50H_2O$ wird als strahlige, mattglänzende Krystallmasse beim Kochen einer wässrigen Lösung äquimolekularer Mengen seiner Bestandteile, Eindampfen der filtrierten Lösung zur Syrupkonsistenz und Stehen über Schwefelsäure erhalten.

Rosenheim.

Über die verschiedenen Verfahren der Verarbeitung von Goldmineralien, von M. MESLE. (*Mon. scient.* [4] 9, 685, 773.)

Verf. beschreibt eingehend die Praxis der in Betracht kommenden Verfahren. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

E. Thiele.

Gruppe II. Erdalkalien und Analoga.

Über die Aufschliessung des Berylls und die Reindarstellung der Beryll- erde, von P. LEBEAU. (*Compt. rend.* 121, 641.)

Nach dem Verfahren von WÖHLER wird der gepulverte Beryll mit Fluorcalcium erhitzt, und das Produkt mit Schwefelsäure behandelt. Die erhaltene Sulfatlösung wird dann in entsprechender Weise von den anderen Metallen befreit. — Verf. behandelt den Beryll im elektrischen Ofen, wobei das Mineral schmilzt und ins Sieden gerät. Ein großer Teil der Kieselsäure verdampft und es bleibt ein Silikat zurück, welches schon von konz. Schwefelsäure zersetzt wird. Die so erhaltene Berylliumsulfatlösung enthält noch Kalk, Aluminium und Eisen. Ersterer bleibt als Sulfat beim Lösen in Wasser zurück. Eisen wird durch Ferrocyankalium, der Überschuss des letzteren durch Kupfernitrat, und dieses wieder durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die Hauptmenge des Aluminiums krystallisiert nach Neutralisation mit Kaliumkarbonat und Einengen der Lösung als Alaun aus. Die Lösung wird mit Ammoniak gesättigt, und der Niederschlag mit einer konz. Lösung von Ammoniumkarbonat längere Zeit in Berührung gelassen. Dabei löst sich das Berylliumhydroxyd, während Aluminium zurückbleibt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, wobei das Berylliumkarbonat ausfällt.

E. Thiele.

Über die technische Gewinnung von Beryllium, von H. N. WARREN. (*Chem. News.* 72, 310.)

Das aus Beryll und Beryllerde gewonnene Rohmaterial wurde in der üblichen Weise von Kieselsäure, Eisen und Chrom befreit, Aluminium und Beryllium durch Soda gefällt, und die Karbonate in schwefeliger Säure gelöst. Beim Kochen fällt dann nur Thonerde aus. Das Beryllium wurde als Karbonat gefällt, mit Kohle gemischt im Bromdampf erhitzt und aus dem überdestillierten Berylliumbromid durch den elektrischen Strom das Metall abgeschieden.

E. Thiele.

Über Berylliumkarbid, von P. LEBEAU. (*Compt. rend.* 121, 496.)

Durch Erhitzen einer Mischung von Beryllerde und Kohlepulver im elektrischen Ofen erhielt Verf. ein Berylliumkarbid. Die mit Graphit bedeckte erkaltete Schmelze besitzt krystallinischen, dunkelbraunen Bruch, und zeigt unter dem Mikroskop kleine, braungelbe, durchscheinende Täfelchen von sechsseitiger Form. Das spez. Gewicht ist 1.9. Das Karbid ritzt leicht Quarz. Durch Chlor und Brom wird es bei schwacher Rotglut zersetzt. In Fluorwasserstoffgas verbrennt es schon unterhalb der Rotglut. Weniger heftig wirkt Salzsäure. Konzentrierte Schwefelsäure löst es leicht beim Kochen, indem schweflige Säure entsteht. Langsam wirken konz. Salzsäure und Salpetersäure beim Kochen. Fluorwasserstoffsäure löst schnell in der Wärme. Geschmolzenes Ätzkali zerstört das Karbid unter Feuererscheinung. Mit Wasser zersetzt es sich in der Kälte langsam zu Berylliumhydroxyd und Methan. Schnell und quantitativ verläuft diese Reaktion in einer konz. warmen Lösung von Ätzkali oder Natron. Nach der Analyse enthält das Karbid 59.76% Be, 40.24% C. Mit der Annahme des Atomgewichtes 13.8 für Beryllium (NILSON und PETTERSON) ergäbe sich für die Formel C_3Be_4 : 60.52% Be, 39.47% C. Verf. glaubt um so mehr zu

dieser, dem Aluminiumkarbid C_3Al_4 entsprechenden Formel und damit zur Annahme der Dreiwertigkeit des Berylliums berechtigt zu sein, als das Berylliumkarbid in allen seinen Eigenschaften dem Aluminiumkarbid durchaus ähnlich ist.

E. Thiele.

Über Berylliumkarbid, von L. Henry. (*Compt. rend.* 121, 600.)

Verf. weist darauf hin, daß die Schlussfolgerungen, welche LEBEAU (s. das vorstehende Ref.) aus den Analysen des von ihm erhaltenen Berylliumkarbides bezüglich der Dreiwertigkeit des Berylliums zieht, nicht zulässig sind. Die Analysen stimmen ebensogut mit der Annahme, daß dem Beryllium das Atomgewicht 9 und dem Karbid die Formel Be_4C zukommt.

E. Thiele.

Über die Dissoziation des Zinkchlorids durch Wasser, von L. PERROT.

(*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 975.)

Über Zinkoxyjodide, von M. TASSILLY. (*Compt. rend.* 122, 323.)

Verf. erhitzte eine konzentrierte Lösung von Zinkjodid mit Zinkoxyd in zugeschmolzenen Röhren. Nach dem Erkalten waren die Wände der Röhre mit kleinen weißen Krystallen besetzt, die sich leicht vom überschüssigen Zinkoxyd trennen ließen. Der Körper war in kaltem Wasser unlöslich und wurde durch dasselbe nicht zersetzt. Die Analyse ergab die Formel $ZnJ_2 \cdot 9ZnO \cdot 24H_2O$. Ein anderer Oxyjodid erhielt Verf. durch Behandeln einer Zinkjodidlösung mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Ammoniak. Die in feinen Nadeln krystallisierende Verbindung ergab die Formel $ZnJ_2 \cdot 5ZnO \cdot 11H_2O$. — Eine basische Zinkjodidammoniakverbindung von der Formel $3ZnJ_2 \cdot 5NH_3 \cdot 3H_2O$ erhielt Verf. durch Einwirkung von Zinkoxyd auf eine Lösung der Zinkjodidammoniakverbindung $ZnJ_2 \cdot 4NH_3$.

E. Thiele.

Einwirkung des Anilins auf Quecksilberjodür, von M. FRANÇOIS. (*Compt. rend.* 121, 253.)

Bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Siedehitze wirkt Anilin auf Quecksilberjodür nach der Gleichung: $Hg_2J_2 + 2C_6H_5NH_2 = HgJ_2(C_6H_5NH_2)_2 + Hg$. Das Diphenylmerkuridiammoniumjodid bildet sich, wie bekannt, auch bei Einwirkung von Anilin auf Quecksilberjodid und ist in Anilin löslich. Die Zersetzung des Quecksilberjodürs ist jedoch durch einen Gleichgewichtszustand begrenzt, welcher bei 182° (Siedepunkt des Anilins) erreicht ist, wenn die Lösung 26.35% Quecksilberjodid enthält. Diese Lösung wirkt nun nicht weiter zersetzend auf neues Quecksilberjodür ein, löst dasselbe jedoch bei längerem Sieden ziemlich reichlich und verwandelt zugleich das ungelöst zurückbleibende amorphe Quecksilberjodid in krystallinisches. Beim Abkühlen der filtrierten Lösung scheidet sich das Quecksilberjodür in krystallisierter Form ab. Bisher war kein Lösungsmittel für Quecksilberjodür bekannt.

E. Thiele.

Einwirkung von Phenol auf Quecksilberjodür, von MAURICE FRANÇOIS. (*Compt. rend.* 121, 768.)

Analog der schon früher (s. das vorstehende Referat) vom Verf. mitgeteilten Einwirkung des Anilins auf Quecksilberjodür findet die Zersetzung desselben durch Phenole statt. Verf. untersuchte die Einwirkung von gewöhnlichem Phenol auf Quecksilberjodür beim Siedepunkt des ersteren. Bei Anwendung eines großen Überschusses von Phenol wird das Quecksilberjodür vollkommen in Quecksilber und Quecksilberjodid, welches gelöst bleibt, gespalten. Ist kein

großer Überschufs von Phenol vorhanden, so ist die Reaktion begrenzt, und zwar trat ein Gleichgewichtszustand unter den beobachteten Verhältnissen ein, als bei Anwendung von 100 g Phenol und 10 g HgJ 2.75 g HgJ₂ sich in Lösung befanden. Die Reaktion ist umkehrbar, denn eine mehr als 2.75 g HgJ₂ enthaltende kochende Phenollösung giebt mit metallischem Quecksilber Quecksilberjodür.
E. Thiele.

Über die Einwirkung von Alkohol auf Quecksilberjodür, von M. FRANÇOIS. (*Compt. rend.* 121, 888.)

Siedender Alkohol zersetzt Quecksilberjodür. Die Reaktion ist begrenzt und umkehrbar. Ein Gleichgewichtszustand wird erreicht bei einem Gehalt von 0.22 % an Quecksilberjodid.
E. Thiele.

Einwirkung der Hitze auf Quecksilberjodür, von M. FRANÇOIS. (*Compt. rend.* 122, 190.)

Quecksilberjodür läßt sich ohne Zersetzung nicht schmelzen. Es wird Quecksilber abgeschieden, während die über diesem befindliche Schicht eine Mischung von Quecksilberjodid und Jodür enthält. Eine an Quecksilberjodid reiche Mischung schmilzt ohne Abscheidung von Quecksilber. Beim Abkühlen der Schmelze krystallisiert zuerst das Quecksilberjodür aus, das man durch Abgießen des noch geschmolzenen Jodids in ziemlich reiner Form erhalten kann.
E. Thiele.

Gruppe III. Erden und Analoga.

Über die Verbreitung der Borsäure in der Natur, von H. JAY. (*Compt. rend.* 121, 896.)

Verf. hat nach der von ihm beschriebenen Methode des Nachweises kleiner Mengen von Borsäure eine Reihe von Substanzen untersucht. Fast alle vegetabilische Materie enthält Borsäure. Der tierische Körper scheint dagegen keine Borsäure aufzunehmen, da dieselbe nicht im Blut, wohl aber im Harn nachgewiesen werden konnte.
E. Thiele.

Über die Verbreitung der Borsäure, von H. JAY. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 25, 33.)

Siehe das vorstehende Referat.

Studien über amorphes Bor, von HENRI MOISSAN. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 6, 296—320.)

Vorliegende Abhandlung bietet eine erschöpfende Monographie des amorphen Bors. Verf. hat zunächst die Versuche früherer Forscher zur Darstellung von amorphem Bor wiederholt. GAY-LUSSAC und THÉNARD (*Recherches physico-chimiques* 1, 276) ließen in einer geschlossenen Metallröhre Kalium auf pulverförmiges Borsäureanhydrid einwirken. Das so erhaltene braune Pulver ist jedoch stark verunreinigt, und enthält nach der Analyse 44 % Bo, 14 % K neben beträchtlichen Mengen des Metalls, aus welchem die Röhre besteht. DEVILLE und WÖHLER (*Ann. Chim.* [3] 3, 63) wandten Natrium an und führten die Reaktion in einem auf Rotglut erhitzten eisernen Tiegel aus. Die Schmelze wurde mit Salzsäure wiederholt ausgekocht. Verschiedene so dargestellte Proben zeigten einen Gehalt von 50—70 % Bo. Daneben enthielten sie Eisen, Natrium, Borstickstoff und Borwasserstoff. Wird statt des Eisentiegels ein Platintiegel benutzt, so wird auch dieser stark angegriffen.

BERZELIUS liefs in einer eisernen Röhre Kalium auf Kaliumfluorborat einwirken (*Traité de Chimie* 1, 300). Bei Wiederholung des Versuches erhielt Verf. einen Körper, der neben ca. 50% Bo, Eisen, Kalium und Borstickstoff enthielt. Das durch Einwirkung von Alkalimetallen auf Borsäureanhydrid erhaltene Pulver, welches bisher für amorphes Bor angesehen wurde, ist also vielmehr eine Mischung von Bor, Boralkali, Boreisen, Borwasserstoff, Borstickstoff und Borsäure. — W. HAMPE (*Chem. Ztg.* 12, 841) versuchte geschmolzenes Natriumborat zu elektrolysieren, doch bildete sich hierbei zunächst freies Natrium, welches auf die Borsäure wirkte, und dann wiederum Veranlassung zur Bildung von Bornatrium gab. — Die Anwendung von Magnesium zur Reduktion der Borsäure wurde zuerst von PHIPSON (*London roy. Soc.* 3, 217) versucht. GEUTHER (*Jahresber.* 1865, 126) reduzierte durch Magnesium Natriumfluorborat, und GATTERMANN (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 195) liefs Magnesium auf Natriumborat einwirken. Die Reduktion von Borsäure durch Magnesium studierten ferner F. JONNES (*Journ. chem. Soc.* 35, 41) und JONNES und TAYLOR (*Journ. chem. Soc.* 31, 213). Schliesslich bearbeitete C. WINKLER diese Reaktion in ausgedehnter Weise (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 772). Er zeigte, dass bei Anwendung der theoretischen Menge oder eines Überschusses von Magnesium immer eine Mischung von Bor- und Bormagnesium-Verbindungen entstehen, von denen er zwei Mg_9Bo_2 und Mg_5Bo_2 isolieren konnte.

Ganz anders verläuft die Reaktion, wenn man einen grossen Überschuss von Borsäureanhydrid anwendet. Es bildet sich dann in der Hauptsache Bor, daneben krystallisiertes Magnesiumborat, welches nicht in Wasser, aber in Salzsäure löslich ist, ferner zwei Magnesiumborverbindungen, von denen die eine von Wasser zersetzt wird, während die andere von Wasser, Salpeter- und Salzsäure nicht angegriffen wird.

Verf. schlägt nun zur Darstellung des amorphen Bors folgenden Weg ein: Das angewandte Magnesium muss sehr rein, besonders frei von Eisen und Kieselsäure sein. Das gleichfalls möglichst reine Borsäureanhydrid wird im Platintiegel durch öfteres Schmelzen sorgfältig vom Wasser befreit, da sonst beim Einbringen in den erhitzten Ofen heftige Explosionen erfolgen. Beide Reagentien müssen sehr fein pulverisiert sein, und werden dann sorgfältig gemischt, im Verhältnis von 210 g Borsäureanhydrid und 70 g Magnesium, was ungefähr einem Drittel der theoretischen Menge an Magnesium entspricht. Die Mischung wird in einem verdeckten Hessischen Tiegel in den vorher auf Rotglut erhitzten PERROT'schen Ofen gebracht, und nach ungefähr 5 Minuten geht die Reaktion vor sich, wobei der Tiegel weifsglühend wird. Der nach dem Erkalten sich meistens leicht loslösende Kuchen zeigt eine äufserer wenig tiefe, schwarze Schicht, während der innere, mehr oder weniger blasige Teil eine braune Farbe besitzt. Die ganze Masse ist durchsetzt von den weifsen Krystallen des Magnesiumborats. Man entfernt sorgfältig die schwarze Schicht und behandelt die pulverisierte braune Masse mit viel kochendem Wasser und reiner Salzsäure. Schliesslich wird 5- oder 6mal mit konz. Salzsäure ausgekocht. Der Rückstand wird mit destilliertem Wasser gewaschen, mit einer 10%igen Kaliumalkohollösung gekocht, wieder gewaschen und mit halbverdünnter Fluorwasserstoffsäure im Plattingefäss mit Platinrückflusskühler gekocht. Das nochmals sorgfältig gewaschene Produkt wird auf Thonplatten im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Das so erhaltene braune

Pulver enthielt kein Wasser, keinen Wasserstoff und keine Borsäure. Bei der Analyse wurde gefunden:

	1.	2.	3.
Bor	93.97	94.42	95.00 %
Magnesium	3.75	4.05	2.28 %
unlöslich	1.60	1.26	1.18 %
	99.42	99.73	99.46 %

Der geringe Gehalt von Magnesium liefs darauf schliessen, dafs die Substanz noch etwas Bormagnesium enthielt. Das Pulver wurde daher mit überschüssigem Borsäureanhydrid vermisch und nochmals in der oben beschriebenen Weise behandelt. Das auf diesem Wege erhaltene, etwas hellere Pulver zeigte die Zusammensetzung:

Bor	98.30 %
Magnesium	0.37 %
unlöslich	1.18 %
	99.85 %

Der schwarze unlösliche Rückstand besteht hauptsächlich aus Borstickstoff. Der aus den Verbrennungsgasen herrührende Stickstoff läfst sich in der Weise unschädlich machen, dafs man den Tiegel, in welchem die Reaktion vor sich geht, in einem anderen Tiegel vollständig mit einer Mischung von Titansäure und Kohle umgiebt. Das unter dieser Vorsichtsmafsregel erhaltene Pulver zeigte einen Gehalt an Bor von 99.2—99.6 %. Der aus den Verbrennungsgasen, bei letzterer Vorsichtsmafsregel aus dem umgebenden Kohlepulver herrührende Kohlenstoff zeigt sich als Borkarbid in der äufseren schwarzen Schicht des Reaktionskuchens, welche deshalb sorgfältig entfernt werden mufs. Diese Verunreinigung durch die Verbrennungsgase läfst sich ganz umgehen, wenn man die Reduktion der in Porzellanschiffchen enthaltenen Mischung in einer Porzellanröhre innerhalb einer stickstofffreien Wasserstoffatmosphäre ausführt. Das so erhaltene Bor ist allerdings von grofser Reinheit, doch sind die Ausbeuten naturgemäfs sehr gering.

Das amorphe Bor ist ein Pulver von hellbrauner Farbe. Das spezifische Gewicht ist 2.45. Bei der Temperatur des elektrischen Ofens ist es nicht schmelzbar.

In einer Wasserstoffatmosphäre auf 1500° erhitzt, ballt es sich etwas zusammen, ohne jedoch sein spez. Gew. zu verändern. Die elektrische Leitfähigkeit ist sehr gering.

Beim Erhitzen des amorphen Bors an der Lnft verbrennt es gegen 700°. Im Sauerstoffstrom erhitzt, verbrennt es mit intensiv leuchtender grüner Flamme. Dieselbe zeigt wenig chemisch wirksame Strahlen. Mit Schwefel verbindet es sich unter intensiver Lichterscheinung bei 610°. Eine lebhaft Reaktion findet in einer Chloratmosphäre bei 410° statt. Mit Brom verbindet es sich bei 700°. Bromwasser greift es langsam an, schneller, wenn die Lösung Bromkalium enthält. Mit Joddampf tritt noch keine Reaktion ein bei 1250°. Stickstoff wirkt bei 900° noch nicht ein, doch bildet sich Borstickstoff leicht bei 1230°. Phosphor, Arsen und Antimon zeigen bei 750° noch keine Einwirkung. Mit Kohlenstoff und Silicium entsteht keine Verbindung bei starkem Erhitzen. Doch läfst sich mit Hilfe des elektrischen Bogens in einer Wasserstoffatmosphäre ein krystallisiertes Borkarbid darstellen (s. *Diese Zeitschr.* 8, 231 R.) Alkalimetalle

scheinen sich nicht mit Bor zu verbinden. Magnesium geht schon bei Rotglut eine Verbindung ein, auch Silber und Platin bei nicht sehr hoher Temperatur, Eisen und Aluminium aber erst bei sehr starkem Erhitzen. — Säuren wirken sehr energisch auf amorphes Bor. Schwefelsäure wird bei 250° unter Bildung von schwefliger Säure zersetzt. Mit konz. Salpetersäure tritt Reaktion unter Feuererscheinung ein. Phosphorsäureanhydrid wird bei 800° reduziert unter Freiwerden von Phosphor. Ebenso werden Arsensäure und arsenige Säure reduziert. In einer warmen Lösung von Jodsäure wird Jod ausgefällt. — Gasförmige Fluorwasserstoff- und Salzsäure wirken erst bei Rotglut auf amorphes Bor. Jodwasserstoff wirkt noch nicht bei 1300°. — Schweflige Säure wird schon unterhalb der Rotglut zu Schwefel reduziert. — Wasserdampf wird bei Rotglut zersetzt unter Feuererscheinung. Kohlenoxyd wird bei 1200° unter Abscheidung von Kohle reduziert, ebenso Kieselsäure bei Weißglut. Im Stickoxydstrom erhitzt, verbrennt Bor bei Rotglut, während Stickstoffdioxid keine Einwirkung zeigt.

Alle Metalloxyde, mit Ausnahme der Oxyde der Alkalien und alkalischen Erden, werden beim Erwärmen mit Bor unter heftiger Reaktion reduziert. Mit Bleisuperoxyd im Mörser verrieben, explodiert es heftig. Ebenso bildet eine Mischung von amorphem Bor, Schwefel und Kaliumnitrat ein kräftiges Sprengpulver, das schon unterhalb der Rotglut explodiert.

Beim Schmelzen von Bor mit Ätzkali tritt lebhafte Wasserstoffentwicklung auf. Auf geschmolzenes Kaliumchlorat geworfen, verbrennt es unter intensiver Lichterscheinung. — Alkalifluoride werden erst in der Rotglut angegriffen. Mit Zink- und Bleifluorid tritt bei Rotglut lebhafte Reaktion ein. Beim Verreiben von amorphem Bor mit Fluorsilber im Mörser findet heftige Reaktion unter Feuererscheinung und Detonation statt. Chloriden gegenüber ist amorphes Bor beständiger. Doch wird mit Quecksilberchlorür bei 700° Borchlorid und Quecksilberdampf gebildet. Zinn und Wismutjodid werden leicht reduziert. Die übrigen Jodide sind beständig. Geschmolzene Sulfate werden zu Sulfiden reduziert, unter heftiger Feuererscheinung. — In geschmolzenem Alkalinitrat ist amorphes Bor noch bei 400° beständig. Sobald jedoch die Zersetzung des Nitrats beginnt, tritt eine heftige Reaktion ein. Mit Kaliumnitrit ist die Zersetzung von starker Wärmeentwicklung und Feuererscheinung begleitet. — Natriumkarbonat wird bei Rotglut unter heftiger Reaktion zersetzt.

Merkwürdig sind die Reduktionswirkungen des amorphen Bors auf verschiedene Metallsalzlösungen. Kaliumpermanganatlösung wird schon in der Kälte entfärbt. Ferrichlorid wird in Ferrochlorid übergeführt. Aus Silbernitratlösung werden schöne Silberkrystalle abgeschieden. Platinchlorid-, Palladiumchlorid- und Goldchloridlösungen werden durch amorphes Bor in der Kälte reduziert.

Das amorphe Bor vereinigt sich leichter mit Metalloiden, als mit Metallen. Es zeigt große Affinität zum Fluor, Chlor, Sauerstoff und Schwefel. Sein Reduktionsvermögen ist energischer als das des Kohlenstoffes und Siliciums, denn es zersetzt dieselben in ihren Oxyden bei Rotglut. In der Gesamtheit seiner Eigenschaften steht das Bor in naher Beziehung zum Kohlenstoff. *E. Thiele.*

Notiz über die Reaktionen des amalgamierten Aluminiums, von H. WISLICHENUS und L. KAUFMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1895] **28**, 1983—1986.)

Amalgamiertes Aluminium reagiert auch unter Ausschluss von Wasser mit Nitroverbindungen oder Estern der Salpeter- oder salpetrigen Säure in alkoholischer Lösung so heftig, daß Eiskühlung notwendig ist. Dabei scheiden sich metallische Blättchen, die brennbar sind, in reichlicher Menge ab, deren Natur festzustellen, bisher noch nicht gelungen ist. *Rosenheim.*

S. Diese Zeitschr. **12**, 405.

Untersuchung des Aluminiums und seiner Legierungen, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* **121**, 851.)

Es sei hier nur auf die Analysenzahlen zweier Proben von Aluminium hingewiesen, aus denen der Fortschritt erkennbar ist, welcher in der Reindarstellung des Aluminiums in den letzten Jahren gemacht wurden:

Aluminium neuerdings in Pittsburg dargestellt.		Aluminium vor zwei Jahren in Neuhausen dargestellt.	
Al	98.82		96.12
Fe	0.27		1.08
Si	0.15		1.94
Cu	0.35		0.30
Na	0.10		—
C	0.41		—
N	Spuren		—
Ti	"		—
S	—		—
	100.10		99.44

(*S. Diese Zeitschr.* **8**, 239; **7**, 186 R.).

E. Thiele.

Über die Verbindung von trockenem Ammoniak mit Aluminiumchlorid, von J. M. STILLMANN und MINNIE B. YODER. (*Amer. Chem. Journ.* **17**, 748.)

Trockenes Ammoniakgas wurde über sorgfältig sublimiertes Aluminiumchlorid, unter Kühlung der dasselbe enthaltenden U-Röhre geleitet. Das Produkt ist ein weißes leichtes Pulver, von bedeutend größerem Volumen als das Aluminiumchlorid. Es ist nicht hygroskopisch und riecht stark nach Ammoniak. Nach der Analyse hatte der Körper annähernd die Zusammensetzung $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Beim Erhitzen der Verbindung in einer Wasserstoffatmosphäre auf über 200° entsteht wahrscheinlich der Körper $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$. Doch sind die Analysenzahlen sehr ungenügend, da durch geringe Luftbeimengungen der Körper leicht oxydiert wird. *E. Thiele.*

Über die Verbindungen des wasserfreien Aluminiumchlorids mit Phenolen und deren Derivaten, von G. PERRIER. (*Compt. rend.* **122**, 195.)

Kohlenstoffverbindungen von Metallen der seltenen Erden, von O. PETERSON. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1895] **28**, 2419—2422.)

Durch Reduktion im Kohlentiegel mit geringfügigen Modifikationen der MOISSAN'schen Versuchsanordnung erhielt Verf. mittels eines elektrischen Stromes von 45—100 Amp. und 60 Volt aus den seltenen Erden die entsprechenden

Karbide. Dieselben hatten messinggelbe bis goldgelbe Färbung und verhielten sich ebenso wie die anderen neuerdings dargestellten entsprechenden Verbindungen. Yttriumkarbid YC_2 hatte ein spez. Gew. von 4.188, Lanthankarbid LaC_2 von 4.716. Durch Erhitzen der Karbide im Salzsäurestrom erhält man am leichtesten die wasserfreien, neutralen Chloride der seltenen Erden. (Vergl. *Diese Zeitschr.* 4, 1—9.) Rosenheim.

Über ein mutmaßlich neues Element in den Terbinerden, von LECOQ DE BOISBAUDRAN. (*Compt. rend.* 121, 709.)

Bei einer im Jahre 1886 ausgeführten Untersuchung zeigte die salzsaure Lösung einer rotbraunen Terbinerde einen Absorptionsstreifen bei 487.7 von mittlerer Stärke, welcher einer besonderen Erde anzugehören scheint. Die Versuche konnten aus Mangel an Material nicht fortgesetzt werden. *E. Thiele.*

Gruppe IV. Kohlenstoff und Analoga.

Beiträge zur Kenntnis des wahren Atomgewichts des Kohlenstoffes, von J. A. WANKLYN. (*Chem. News* 72, 164.)

Auszug der im *Phil. Mag.* (s. *Diese Zeitschr.* 12, 402 R.) veröffentlichten Arbeit, in welcher Verf. nach neuen Untersuchungen über die Methankohlenwasserstoffreihe weitere Stützen für seine Anschauung findet, daß das Atomgewicht des Kohlenstoffes 6 ist. *E. Thiele.*

Studien über einige Meteorite, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 121, 483.)

Verf. hat 6 verschiedene Proben von eisenhaltigen Meteoriten, besonders im Hinblick auf den Gehalt an Kohlenstoff, untersucht. Es ergibt sich, daß manche eisenhaltige Meteorite überhaupt keinen Kohlenstoff enthalten. Bei anderen findet man Kohlenstoff in amorpher Form, oder solchen mit Graphit zusammen. Nur in einem Meteorit, dem des Cañon-Diablo, konnten alle drei Modifikationen nachgewiesen werden: Schwarzer und durchscheinender Diamant, Graphit und amorphe Kohle. *E. Thiele.*

Über eine Probe von brasilianischem Carbonado, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 121, 449.)

Die vom Verf. der Akademie vorgelegte Probe stammt aus einer Mine der Provinz. Sie wiegt 630 g und ist somit wohl der größte Carbonado, welcher bisher gefunden wurde. *E. Thiele.*

Studien über verschiedene Graphitvarietäten, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 121, 540.)

Im Anschluß an die vorstehend referierte Arbeit hat Verf. eine Reihe von natürlichen Graphitsorten untersucht. Er gelangt dabei zu dem Schluß, daß alle natürlichen Graphitsorten in zwei Varietäten zerfallen. Ein Teil dieser Graphite besitzt die Eigenschaft, beim Erhitzen nach Befeuchten mit Salpetersäure sich aufzublähen, während andere Graphite diese Eigenschaft nicht zeigen. Die ersten sind wahrscheinlich entstanden durch Auskrystallisieren aus wohl meist metallischen Schmelzflüssen, die anderen dagegen durch Einwirkung hoher Temperaturen auf irgend eine Art von amorpher Kohle. *E. Thiele.*

Studien über den aus einem Pegmatholit stammenden Graphit, von HENRI MOISSAN. (Compt. rend. 121, 538.)

Der untersuchte Pegmatholit enthielt 12.77 % Graphit, welcher in schönen lamellenförmigen Krystallen das ganze Mineral durchsetzt. Der Graphit war besonders merkwürdig durch die Eigenschaft, daß er sich beim Behandeln mit dem Oxydationsgemisch Kaliumchlorat und Salpetersäure innerhalb der Flüssigkeit stark aufblähte. Die anderen sich aufblähenden Graphitsorten zeigen diese Eigenschaft nur beim Erhitzen nach Befeuchten mit Salpetersäure. Erst bei der achten Behandlung mit dem Oxydationsgemisch war der Graphit vollständig in Graphitsäure übergeführt. Im übrigen besaß dieser Graphit ganz die Eigenschaften des aus geschmolzenen Metallen im elektrischen Ofen erhaltenen Graphits. Merkwürdigerweise zeigte der Quarz oder Feldspat, in welchem diese Graphitkrystalle eingeschlossen waren, bei mikroskopischer Untersuchung genau die Abdrücke der Oberfläche der Graphitkrystalle. Es müssen also die Krystalle des Graphits schon vorhanden gewesen sein, als der Quarz und Feldspat, den Graphit einschließend, durch Krystallisation den Pegmatholit bildeten.

E. Thiele.

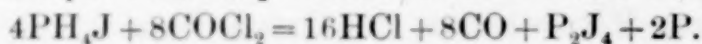
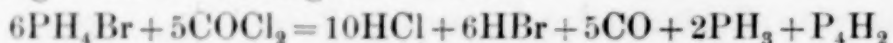
Die Hydrazide und Azide der Kohlensäure, von H. CURTIUS und K. HEIDENREICH. (Journ. pr. Chem. [2] 52, 454.)

Zusammenfassung der schon früher in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* mitgeteilten Abhandlungen (s. auch *Diese Zeitschr.* 8, 137 R.).

E. Thiele.

Einwirkung des Karbonylchlorides auf einige wasserstoffhaltige Verbindungen, von A. BENOT. (Compt. rend. 122, 140.)

Verf. hat vor einiger Zeit die Einwirkung des Borbromides auf Karbonylchlorid in geschlossenen Röhren untersucht. In gleicher Weise läßt er jetzt Karbonylchlorid auf Phosphoniumjodid und -bromid einwirken. Die Reaktion geht nach folgenden Gleichungen vor sich:



Auf Wasserstoffbisulfid wirkt Karbonylchlorid unter Bildung von Karbonylsulfid.

E. Thiele.

Die Einwirkung der Wärme auf Äthylen. II, von VIVIAN B. LEWES. (Proc. Roy. Soc. [1895] 57, 394—404.)

Verf. weist in Fortsetzung seiner früheren Versuche (*Diese Zeitschr.* 6, 438 R.) nach, daß die beobachtete Zersetzung des Äthylens durch Hitze, die sich nach der Gleichung: $3\text{C}_2\text{H}_4 = 2\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{CH}_4$ vollzieht, vorzugsweise durch strahlende Wärme hervorgerufen wird. Er studiert ferner den quantitativen Verlauf der Zersetzung.

Rosenheim.

Über die Entfernung des Phosphorwasserstoffes aus dem aus Calciumcarbid dargestellten Acetylen, die Reindarstellung von Acetylen-silber-Silbernitrat, sowie über die Darstellung fettaromatischer Jodinverbindungen, von C. WILLGERODT. (Ber. deutsch. chem. Ges. 28 [1895], 2107—2115.)

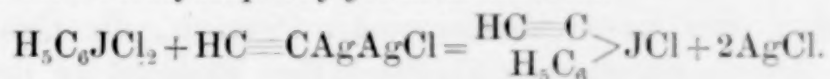
Leitet man das aus dem Calciumcarbid des Handels gewonnene Acetylen durch eine Reihe von Waschflaschen, die mit wässriger Silbernitratlösung gefüllt sind, so fällt in der ersten Acetylen-silber-Silbernitrat mit Phosphorsilber

verunreinigt, in den folgenden die reine weiße Acetylsilberverbindung aus, und das überschüssige entweichende Acetylen ist rein. Eine quantitative Phosphorwasserstoffbestimmung durch Einleiten des Gases in Bromwasser und Bestimmung der gebildeten Phosphorsäure ergab einen Gehalt von .65 cem Phosphorwasserstoff auf 1 Kilo Calciumcarbid.

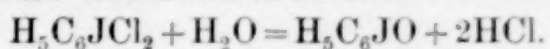
Das Acetylsilber-Silbernitrat $\text{HC}\equiv\text{CAg}\cdot\text{AgNO}_3$ ist außerordentlich explosiv beim Schlag oder Reiben. Seine Explosionstemperatur liegt bei 230° . Es entwickelt mit Salzsäure behandelt Acetylen.

Die salzsauren Salze der fettaromatischen Dialkyljodoniumbasen werden durch Einwirkung der aromatischen Jodidchloride auf das mit Wasser angeriebene Acetylsilber-Silberchlorid gewonnen. Es vollziehen sich dabei vorzüglich die drei folgenden Prozesse bei Verwendung von Phenyljodidchlorid:

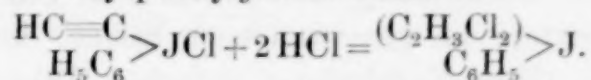
1) Es bildet sich Acetylenphenyljodoniumchlorid.



2) Es entsteht Salzsäure und Jodosobenzol.



3) Es entsteht Dichloräthylphenyljodoniumchlorid.



Verf. stellt nach diesem Verfahren verschiedene gemischte Jodidchloride dar, die er eingehend beschreibt. Rosenheim.

Über die Löslichkeit der Kieselsäure, von A. M. EDWARDS. (Chem. News 73, 13.)

Bei der Untersuchung von Diatomaceenschalen fand Verf., daß dieselben in reinem Quellwasser ziemlich gut löslich sind. E. Thiele.

Über die Verbindungen des Siliciums mit Eisen, Chrom und Silber, von HENRI MOISSAN. (Compt. rend. 121, 621.)

Verf. hat mit Hilfe des elektrischen Ofens verschiedene den Metallkarbiden analoge Metallsilicide dargestellt.

Eisensilicid. Durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf rotglühendes Eisen erhielt FREMY (*Encyclopédie chimique* von FREMY) das Silicid SiFe . HAHN (*Ann. Chem. u. Pharm.* 129, 57) beschreibt die Verbindungen SiFe_2 und SiFe . TROST und HAUTEFEUILLE unternahmen thermochemische Studien des siliciumhaltigen Eisens. (*Compt. rend.* 81, 264.) — Verf. stellt das Eisensilicid auf verschiedenem Wege dar:

1) In einem Porzellanschiffchen wird krystallisiertes Silicium mit dem zehnfachen Gewicht an Eisen in einer Porzellanröhre innerhalb einer Wasserstoffatmosphäre auf ca. 1200° erhitzt. Der so erhaltene silberweiße spröde Metallkuchen besteht aus Eisensilicid und überschüssigem Eisen.

2) Man erhitzt das gleiche Gemenge schnell und energisch im elektrischen Ofen.

3) Man erhitzt ein Gemenge von Eisenoxyd und einem Überschuss von Silicium im elektrischen Ofen. Die bei der Reaktion entstehende Kieselsäure verdampft vollständig. — Die so erhaltenen Produkte werden mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei das Eisensilicid zurückbleibt. Nach der Analyse ergibt sich für dasselbe die Formel: SiFe_2 . Es bildet kleine metallglänzende

prismatische Krystalle, vom spez. Gewicht 7 bei 22°. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen dem des weichen Eisens und dem des Stahles. Vom Magneten werden sie angezogen. Das Eisensilicid wird von wässeriger Fluorwasserstoffsäure gelöst, fein gepulvert wird es auch von Salzsäure langsam angegriffen. Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht ein. Königswasser zersetzt die Verbindung. Gasförmige Halogensäuren wirken bei Rotglut ein. Geschmolzenes Kaliumnitrat und Kaliumchlorat sind ohne Einwirkung. Geschmolzene Karbonate lösen langsam, schnell wirkt eine Mischung von Alkalinitrat und Karbonat.

Chromsilicid. Dasselbe wurde in gleicher Weise erhalten, wie die Eisenverbindung. Nach der dritten Methode wurde eine Mischung von 60 Teilen Kieselsäure, 200 Teilen Chromoxyd und 70 Teilen Zuckerkohle im elektrischen Ofen erhitzt. Die erhaltenen Produkte wurden grob gepulvert und mit konzentrierter Flusssäure behandelt. Das zurückbleibende Chromsilicid zeigt sich in kleinen isolierten oder zusammenhängenden Prismen, die Quarz und Rubin leicht ritzen. Seinen chemischen Eigenschaften nach ist es dem Eisensilicid ähnlich. Durch Kaliumnitrat wird es leicht angegriffen. Die Analyse ergab die Formel SiCr_2 .

Bei der gleichen Behandlung von Silber und Silicium im elektrischen Ofen löst sich das letztere im geschmolzenen Silber, krystallisiert aber beim Abkühlen wieder aus. Eine Verbindung zwischen Silber und Silicium wurde nicht erhalten.

E. Thiele.

Über ein krystallisiertes Zinnsulfophosphid, von A. GRANGER. (*Compt. rend.* 122, 322.)

Zinnsulfid wurde in einer Glasröhre im Kohlensäurestrom bis zur schwachen Rotglut erhitzt und die Dämpfe von Phosphor darüber geleitet. Es tritt Umsetzung ein, indem Schwefelphosphor abdestilliert, und an den kälteren Teilen der Röhre ein Körper in schwärzlichen glänzenden Schüppchen auskrystallisiert. Derselbe ist ein Zinnsulfophosphid, und ergab bei der Analyse die Formel $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{S}$.

E. Thiele.

Über das Karbid des Urans, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 122, 274.)

In Fortsetzung seiner Untersuchungen über die mit Hilfe des elektrischen Ofens dargestellten Metallkarbide hat Verf. das Urankarbid eingehend studiert. Er erhielt es durch Erhitzen einer Mischung von gereinigtem Uranoxyd und Zuckerkohle (500:60) in einem Kohletiegel unter einem Strom von 900 Amp. und 50 Volt. Nach dem Erkalten des geschmolzenen Karbides bleibt dasselbe als krystallinische Masse zurück, deren Bruch den metallischen Glanz und die Farbe des Wismuts zeigt. Es ist mehr oder weniger stark graphithaltig. Das spezifische Gewicht wurde zu 11.28 gefunden. Die Härte ist nicht so groß, wie die der anderen Karbide, es ritzt Bergkrystall, aber nicht Korund. Beim Zerkleinern im Achatmörser fängt es leicht Feuer und verbrennt dann vollkommen. In seinem chemischen Verhalten gleicht das Urankarbid im allgemeinen den übrigen Metallkarbiden. Bei mehr oder weniger starkem Erhitzen vereinigt es sich mit fast allen anderen Elementen, teils unter lebhafter Feuererscheinung. Die Umsetzung geht meistens leichter vor sich, als wie bei den anderen Metallkarbiden. Auch mit Stickstoff erfolgt eine Reaktion bei ca. 1100°, unter Bildung einer Uranstickstoffverbindung. Eigentümlich verläuft die Umsetzung mit Wasser. In der Kälte, besser bei gelindem Erwärmen, bildet

sich ein, unter Luftabschluß grünes, bei Gegenwart von Luft schwarzes Uranhydrat unter lebhafter Gasentwicklung. Dieses Gas besteht der Hauptsache nach aus Methan, daneben finden sich Wasserstoff, Äthylen und Acetylen. Ferner bilden sich noch verschiedene feste und flüssige Kohlenwasserstoffe, die man durch Ausäthern der wässerigen Flüssigkeit und Abdampfen des Äthers erhalten kann. Es scheinen dies hauptsächlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu sein, denn sie reduzieren ammoniakalische Silberlösung. Die durch Ausäthern der Flüssigkeit erhaltenen Kohlenwasserstoffe entsprechen ungefähr $\frac{2}{3}$ des gesammten im Urankarbid enthaltenen Kohlenstoffes. Es ist diese komplexe Zersetzung des Wassers durch Urankarbid außerordentlich interessant, da sie den Ausgangspunkt für die Darstellung einer Reihe von Kohlenwasserstoffen bietet. — Die Analyse ergab für das Urankarbid die Formel Ur_2C_3 . E. Thiele.

Gruppe V. Stickstoff und Analoga.

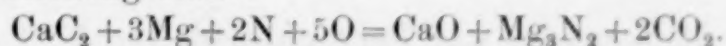
Über die Verbindung des freien Stickstoffes und Schwefelkohlenstoffes,

VON M. BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 7, 27.)

(Siehe *Diese Zeitschr.* 12, 64 R.)

Über die direkte Vereinigung des atmosphärischen Stickstoffes mit Metallen, VON A. ROSSEL. (*Compt. rend.* 121, 941.)

Nach MOISSAN wirken Metalle bei hoher Temperatur auf Calciumkarbid nicht ein. Verf. fand jedoch, daß eine Reaktion eintritt, wenn beide Körper fein pulverisiert und gemengt bei Luftzutritt erhitzt werden. Er schichtete in einem Porzellantiegel abwechselnd fein gepulvertes Calciumkarbid und Magnesium, und erhitzte unter Luftzutritt mit einem Bunsenbrenner. Unter lebhafter Feuererscheinung ging die Reaktion vor sich. Die entstandene Magnesiumverbindung wurde mechanisch vom Kalk getrennt, und die Analyse ergab, daß es fast reines Magnesiumazotid war. Die Umsetzung findet also nach der bemerkenswerten Gleichung statt:



Bringt man den Tiegelinhalt mit Wasser zusammen, so erfolgt lebhafte Ammoniakentwicklung. Ebenso wie Magnesium verhalten sich fein gepulvertes Aluminium, Zink, Eisen und Kupfer. E. Thiele.

Studium über das chemische Verhalten von Ammoniak gegen Ferri- und Ferrochlorid, VON ALFRED S. MÜLLER. (*Amer. Chem. Journ.* 17, 570.)

Beim Überleiten von trockenem Ammoniak über trockenes Ferrichlorid absorbiert dasselbe 6 Moleküle Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur. In vollkommen trockener Atmosphäre wird 1 Molekül Ammoniak abgegeben und es entsteht die Verbindung $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$. Bei 100° giebt dieser Körper wieder 1 Mol. Ammoniak ab. Stärker erhitzt zersetzt er sich langsam, indem Chlorammonium gebildet wird. In Wasser löst sich der Körner nicht, sondern wird unter Bildung von Ferrihydroxyd und Chlorammonium zersetzt. In Mineralsäuren löst sich die Verbindung mit roter Farbe. Trocken gas wird unter beträchtlicher Wärmeentwicklung absorbiert. — Ebenso absorbiert Ferrochlorid (am besten dargestellt durch Erhitzen von Ferrichlorid im Wasserstoff-

strom) bei gewöhnlicher Temperatur 6 Moleküle Ammoniak. Die Verbindung $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ist ein weißes Pulver, das sich an der Luft außerordentlich leicht unter Braunfärbung oxydiert. Im Vakuum verliert es 1 Molekül Ammoniak und bei 100° bildet sich der Körper $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Ferrochlorid absorbiert Ammoniak leichter als Ferrichlorid und zwar unter ziemlich bedeutender Wärmeentwicklung. E. Thiele.

Über die Reduktion von Stickstoffoxydul durch Metalle bei Gegenwart von Wasser, von P. SABATIER und J. B. SENDERENS. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 794.)

Siehe *Diese Zeitschr.* 10, 307 R.

Einwirkung von Stickoxydul auf Metalle und Metalloxyde, von P. SABATIER und J. B. SENDERENS. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 870.)

Siehe *Diese Zeitschr.* 9, 437 R.

Einwirkung des Stickoxydes auf einige Metallchloride: Wismut und Aluminiumchlorid, von V. THOMAS. (*Bull. Soc. Chim.* 13, 1011.)

Siehe *Diese Zeitschr.* 12, 71 R.

Über einige Eigenschaften der Stickoxyd-Eisenchlorürverbindungen, von V. THOMAS. (*Compt. rend.* 121, 204.)

Verf. beschreibt die Eigenschaften der drei von ihm dargestellten Verbindungen des Ferrochlorides mit Stickoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie beständig. Bei vorsichtigem Behandeln mit sauerstofffreiem Wasser lösen sie sich mit gelb bis roter Farbe, ohne Trübung der Lösung. Versetzt man diese Lösungen mit Alkali, so fällt ein zuerst grauer, später schwarzer Niederschlag aus. Silbernitrat erzeugt einen weißen Niederschlag, der sich jedoch wieder löst. Alle diese Eigenschaften unterscheiden diese auf trockenem Wege erhaltenen Verbindungen von denen, welche GAY LUSSAC aus Lösungen darstellte. E. Thiele.

Einwirkung des Stickoxydes auf Ferrochlorid, von V. THOMAS. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 947.)

Siehe das vorstehende Referat.

Über die Reduktion des Stickstoffdioxydes durch feuchtes Eisen und Zink, von P. SABATIER und J. B. SENDERENS. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 790.)

Siehe *Diese Zeitschr.* 10, 302 R.

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Salze, von H. A. ANDEN und G. J. FEWLER. (*Chem. News* 72, 163.)

Die Versuche bilden einen Teil einer systematischen Untersuchung über die Beständigkeit der Stickstoffoxyde, von denen bisher nur das Stickoxyd in seiner Einwirkung auf verschiedene Salze untersucht wurde. Das Gas wurde dargestellt durch die Wechselwirkung von konz. Schwefelsäure und Quecksilber auf Natriumnitrit, und über die betr. Salze geleitet. Die Röhre, welche dieselben enthielt, konnte durch einen Thermostaten auf bestimmte Temperaturen gebracht werden. Kaliumchlorat und Silberchlorat werden schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, indem sich Chlor und Stickstoffperoxyd bildet. Zugleich entsteht

Kaliumnitrat und Spuren von Kaliumperchlorat, während das Silberchlorat in Chlorsilber übergeht. Die Jodate zersetzen sich erst in der Wärme. Eine Reihe von anderen Salzen wurden außerdem untersucht, doch lassen sich diese Reaktionen nicht in der Kürze beschreiben.

E. Thiele.

Über die Affinität von Wasserstoff in der Hitze. Einwirkung auf Arsen und Antimon, von A. J. J. VANDEVELDE. (*Bull. Soc. Belge* 30 [1895], 78—97.)

Verf. kommt im Gegensatz zu RETGERS (*Diese Zeitschr.* 4, 403) zu dem Ergebnis, daß metallisches Arsen sich nicht mit warmem Wasserstoff verbindet, daß es sich aber leicht im Wasserstoffstrom mechanisch verflüchtigt. Ebenso wie Arsen verhält sich Antimon.

Rosenheim.

Über ein Hydrat des Arsentrisulfides und seine Zersetzung durch Druck, von W. SPRING. (*Bull. Soc. Belge* 30, [1895], 199—204.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 10, 185—189.

Über neue Arsenselen und arsenselenschwefelhaltige Verbindungen, von E. SZARVASY (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, [1895], 2654—2661.)

Arsenpentaselenid As_2Se_5 wurde durch Zusammenschmelzen der Elemente in stickstoffgefüllter Kaliröhre und Destillation als schwarzer, glänzender, spröder Körper mit muscheligen Bruch erhalten. Die Verbindung ist gegen Säuren sehr widerstandsfähig, löst sich aber in Alkalien und kann, falls in einer Wasserstoffatmosphäre gearbeitet wird, aus dieser Lösung unverändert ausgefällt werden. Dampfdichtebestimmungen zeigten, daß die Verbindung bei höherer Temperatur dissociiert. Auf analogem Wege wurden die sehr ähnlichen Verbindungen Arsentriselenedisulfid $\text{As}_2\text{Se}_3\text{S}_2$ und Arsendiselentrisulfid $\text{As}_2\text{Se}_2\text{S}_3$ erhalten.

Aus der alkalischen Lösung des Arsenpentaselenids wurden nach der Gleichung: $\text{As}_2\text{Se}_5 + 6\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{AsSe}_4 + \text{Na}_3\text{AsO}_3\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$ zwei Salze isoliert, das farblose Natriummonoselenarseniat $\text{Se} = \text{As} = (\text{ONa})_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ und das rubinrote Natriumselenoarseniat $\text{Se} = \text{As} \equiv (\text{SeNa})_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. Die auf analogem Wege aus der obigen Arsenselenschwefelverbindung zu erhaltenden Salze werden späterhin beschrieben werden.

Rosenheim.

Über Sulfoxyantimoniate, von LE ROY W. McCAY. (*Amer. Chem. Journ.* 17, 770.)

Verf. hat das schon von RAMMELSBERG durch Einwirkung von konz. Kalilauge auf Antimonpentasulfid dargestellte Salz $\text{K}_2\text{HSbO}_3\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ von neuem, hauptsächlich mit Bezug auf seine Konstitution untersucht. Das Salz bildet schöne große strohgelbe Krystalle. Die Lösung giebt mit Metallsalzen gefärbte Niederschläge. Durch Säuren wird das Salz zersetzt. Der Konstitution nach ist die Verbindung als das sekundäre Kaliumsalz der Orthodisulfoxyantimon- säure zu betrachten.

E. Thiele.

Gruppe VI. Schwefel und Analoga (Amphigene).

Über den Ursprung des atmosphärischen Sauerstoffes, von T. L. PHIPSON.
(*Compt. rend.* 121, 719.)

Verf. findet seine Anschauung, daß die Atmosphäre der Erde zunächst nur aus Stickstoff, welchem allmählich durch vulkanische Thätigkeit Kohlensäure, und dann durch das vermehrte pflanzliche Leben der Sauerstoff zugeführt wurde, durch Versuche mit Pflanzen bestätigt. *E. Thiele.*

Über Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium und über Diazomethandisulfonsäure, von H. v. PECHMANN und PH. MANK.
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28 [1895], 2374—2383.)

Die früher von ETARD durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankali erhaltenen Verbindungen konnten Verf. nicht gewinnen. Dagegen stellten sie durch Eintragen von Cyankali in eine Kaliumbisulfitlösung, Erwärmen der Lösung und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure ein schön krystallisierendes

Salz, das primäre amidomethandisulfonsaure Kali $\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{K} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ dar. Wurde die

obige Lösung nicht angesäuert, so krystallisierte nach einigen Tagen das entsprechende primäre Salz $\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{NH}_2 \\ (\text{SO}_3\text{K})_2 \end{array}$ aus. Durch vorsichtiges Diazotieren des

primären Salzes wurde das diazomethandisulfonsaure Kali $\text{C} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N} \\ (\text{SO}_3\text{K})_2 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ in orangegelben, bei 120° verpuffenden Prismen erhalten. Von diesen wichtigsten Verbindungen aus wurden noch verschiedene interessante Derivate dargestellt, die in der Originalmitteilung einzusehen sind. *Rosenheim.*

Über Thionylbromid und Thionylchlorobromid, von A. BESSON. (*Compt. rend.* 122, 320.)

Beim Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in erwärmtes Thionylchlorid wird Chlorwasserstoff frei. Aus der gelb gefärbten Flüssigkeit lassen sich durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck zwei Körper erhalten: das Thionylchlorobromid SOClBr , eine hellgelbe Flüssigkeit vom spez. Gew. 2.31, unter normalem Druck bei 115° siedend, und das Thionylbromid SOBr_2 , eine orangegelbe Flüssigkeit vom spez. Gew. 2.61, bei 139° siedend. Beim Behandeln mit Quecksilber geben beide Körper in der Kälte das Brom ab. Die Erwartung, daß bei dieser Umsetzung aus dem Thionylbromid das freie Thionyl SO zu erhalten wäre, bestätigte sich nicht, da dasselbe sofort in SO_2 und S zu zerfallen scheint. *E. Thiele.*

Über die Löslichkeit des Natriumthiosulfats in Alkohol, von P. PARMEN-
TIER. (*Compt. rend.* 122, 135.)

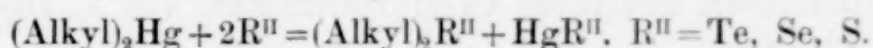
Verf. hat vor längerer Zeit (*Compt. rend.* 98, 735) eine allotrope Modifikation des Natriumthiosulfats erhalten, und untersucht jetzt die Löslichkeit derselben, im Vergleich mit den anderen Modifikationen, im Anschluß an die

Arbeit von M. BRUNNER (s. *Diese Zeitschr.* 12, 310 R.). Die Löslichkeit wächst mit der Temperatur und dem Verdünnungsgrad des Alkohols und ist für die verschiedenen Modifikationen verschieden. Die eintretenden Gleichgewichtszustände scheinen sehr komplexer Natur zu sein und lassen kaum auf ein einfaches Gesetz schließen, wie BRUNNER es aus seinen Bestimmungen ableitet.

E. Thiele.

Über einige schwefelselen- und tellurhaltige Ditolyverbindungen, von F. ZEISER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, [1895], 1670—1675.)

In Fortsetzung der Arbeiten von F. KRAFFT und R. E. LYONS (s. *Diese Zeitschr.* 7, 282—283 R.) stellt Verf. durch Einwirkung von Selen, Tellur oder Schwefel auf Quecksilberdiorthotolyl bzw. Quecksilberdiparatolyl unter Druck die entsprechenden Selen-, Tellur- und Schwefelverbindungen dar. Die Reaktion verläuft nach der allgemeinen Gleichung



Die neuen Verbindungen sind schön krystallisierende, farblose Körper, geben bei Zusatz von Brom gelbe Dibromide der Zusammensetzung $(\text{Alkyl})_2\text{R}^{\text{II}}\text{Br}_2$.

	S c h m e l z p u n k t e		Siedepunkt unter 16 mm	
	Diorthotolyl	Diparatolyl	Diorthotolyl	Diparatolyl
Sulfid	64°	57°	175°	186°
Selenid	62°	69°	186°	196.5°
Tellurid	38°	64°	202°	210°

Rosenheim.

Über die Reduktion der Selensäure und selenigen Säure durch Jodwasserstoffsäure, von F. A. GOOCH und W. G. REYNOLDS. (*Chem. News.* 72, 156.)

Siehe *Diese Zeitschr.* 10, 248.

Über Chromamalgam und einige Eigenschaften des metallischen Chroms, von J. FÉRÉE. (*Compt. rend.* 121, 822.)

Durch Elektrolyse von Chromichlorid in konz. Salzsäure unter Anwendung von Quecksilber als negativer Elektrode, erhielt Verf. festes Chromamalgam. Das nach dem Waschen und Abpressen des überschüssigen Quecksilbers untersuchte Amalgam ergab nach der Analyse die Formel Hg_3Cr . Durch sehr starken Druck giebt es Quecksilber ab, und es bleibt das Amalgam HgCr zurück. Hg_3Cr ist weich, glänzend, an der Luft wenig veränderlich. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen. HgCr ist härter und zersetzt sich schnell an der Luft. Beim Erhitzen des Amalgams unter Luftabschluss bleibt metallisches Chrom zurück, welches aber ganz andere Eigenschaften zeigt, wie das von DEVILLE und FREMY dargestellte. An der Luft entzündet es sich nämlich sofort und absorbiert unter starker Erhitzung sowohl Stickstoff wie Sauerstoff. Mit Stickstoffdioxid reagiert es in der Kälte unter Feuererscheinung, mit Kohlenoxyd und Kohlendioxid bei schwachem Erwärmen. — Weitere Untersuchungen des so erhaltenen metallischen Chroms werden noch ausgeführt. E. Thiele.

Über Darstellung und Eigenschaften des krystallisierten Chromsulfides,
VON A. MOURLOT. (*Compt. rend.* 121, 943.)

MOISSAN hat durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf geschmolzenes Chrommetall das Sulfid CrS erhalten (s. *Diese Zeitschr.* 7, 362 R.). Verf. hat den Versuch wiederholt und beschreibt die Eigenschaften dieses Sulfides. Es schmilzt leicht im elektrischen Ofen und bildet nach dem Erkalten eine metallische, spröde Masse, deren Hohlräume mit kleinen prismatischen Nadeln bekleidet sind. Das Sulfid hat ein spez. Gew. von 4.08 und ritzt Quarz. Gegen chemische Einwirkung ist es ziemlich beständig. Fluor greift erst beim Erhitzen an, dagegen wirkt gasförmiger Fluorwasserstoff, Salpetersäure und Königswasser schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Oxydierende Substanzen zersetzen das Sulfid bei schwachem Erwärmen. Wasserdampf wirkt erst bei Rotglut ein.

E. Thiele.

Über krystallisiertes, neutrales Calciumchromat, VON E. DUFAU. (*Compt. rend.* 121, 689.)

MOISSAN hat durch Erhitzen von Chromoxyd und Kalk im elektrischen Ofen die Verbindung $\text{Cr}_2\text{O}_3, 4\text{CaO}$ erhalten (*Ann. Chim. et Phys.* Januar 1895). Daneben bildete sich ein Körper in dunkelgrünen Nadeln, welcher nicht näher untersucht wurde. Verfasser hat das Studium dieser Verbindung wieder aufgenommen. Die durch den Schmelzprozeß erhaltene Masse zeigt deutlich zwei verschiedene Körper, die Verbindung von MOISSAN in gelblichen Blättchen, und den zu untersuchenden Körper in dunkeln Nadeln. Letztere bleiben bei Behandeln mit konz. Salzsäure zurück. Es ist ein hellgrünes Pulver, das, wie das Mikroskop zeigt, aus prismatischen, metallisch glänzenden, durchsichtigen, hellgrünen Nadeln besteht, spez. Gew. 4.8. Härte = 6. Nach der Analyse liegt ein neutrales Calciumchromat CaCr_2O_4 vor. Der Körper ist sehr beständig, da selbst Fluor erst beim Erwärmen angreift. Chlor wirkt erst bei Rotglut ein, ebenso Sauerstoff. Säuren in Lösung greifen nicht an, wohl aber bei Rotglut. Alkalien, Alkalichlorat und Nitrat wirken in der Schmelze leicht ein.

E. Thiele.

Gruppe VII. Halogene und Analoga.

Über die Fluoride organischer Säuren, VON MESLANS und F. GIRARDET. (*Compt. rend.* 122, 239.)

Verf. stellen das Propionylfluorid durch Einwirkung von Zinkfluorid auf Propionylchlorid dar.

E. Thiele.

Über Fluoride organischer Säuren, VON A. COLSON. (*Compt. rend.* 122, 243.)

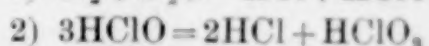
Verf. gelangt zu den Fluoriden durch Einwirkung von trockenem Fluorwasserstoffgas auf die Säureanhydride.

E. Thiele.

Über den Einfluß der Salzsäure und der Chlorsalze auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers, VON E. KLIMENKO (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28 [1895], 2558—2564.)

Vergleichende Versuche des Verf. ergaben, daß die photochemische Zersetzung des Chlorwassers durch Salzsäure außerordentlich stark, durch Chloride

etwas weniger, aber auch noch sehr wesentlich verhindert wird. Während reines Chlorwasser sich unter dem Einfluß des Sonnenlichtes nach den Gleichungen



zersetzt, tritt bei anfänglicher Anwesenheit von Salzsäure eine Regenerierung des Chlors nach der Gleichung: $\text{HClO} + \text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, während Chloride z. B. KCl nach der Gleichung: $\text{HClO}_3 + \text{KCl} = \text{KClO}_3 + \text{HCl}$ freie Salzsäure bilden, die ihrerseits dann mit der unterchlorigen Säure Chlor regeneriert. Das numerische Resultat der Versuche mit verschiedenen Chloriden ergab, daß die Stärke der Einwirkung mit steigendem Atomgewicht des Metalles innerhalb einer Elementengruppe abnimmt, beim Übergang zur nächsten Gruppe jedoch anwächst.

Rosenheim.

Darstellung der Überchlorsäure und ihre Anwendung zur Bestimmung des Kaliums, von D. A. KREIDER. (*Chem. News.* 73, 8.)

Das durch Erhitzen von Natriumchlorat erhaltene Gemisch von überchlorsaurem Natrium und Natriumchlorid wird mit konzentrierter Salzsäure behandelt, das zurückbleibende Chlornatrium abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, bis die überschüssige Salzsäure entfernt ist und die schweren weißen Dämpfe der Überchlorsäure erscheinen. Die Lösung enthält noch geringe Mengen von Natrium, da das Chlornatrium in konzentrierter Salzsäure nicht völlig unlöslich ist. Doch ist die Lösung direkt zur Bestimmung von Kalium zu gebrauchen.

E. Thiele.

Über Mangansilicid, von VIGOUROUX. (*Compt. rend.* 121, 771.)

Verf. hat mit Hilfe des elektrischen Ofens durch Erhitzen der Mischungen von Silicium und Manganmetall und von Kieselsäure, Manganoxyd und Kohle, Mangansilicid erhalten. Die besten Resultate ergaben aber eine Methode, nach welcher Mischungen von Silicium und Manganoxyd im Porzellanschiffchen in einer Wasserstoffatmosphäre bis zum Weichwerden des Porzellans erhitzt wurden. — Das so erhaltene Mangansilicid ist ein krystallinischer, metallisch glänzender, sehr harter und spröder Körper von stahlgrauer Farbe. Spez. Gew. 6.6. An der Luft ist er beständig und im elektrischen Ofen schmelzbar. Fluor greift schon bei gewöhnlicher Temperatur an, Chlor bei 500°, Brom und Jod bei noch höheren Temperaturen. Sauerstoff, ebenso Luft, wirken bei Rotglut ein. Fluorwasserstoff greift schon bei schwachem Erwärmen an, Chlor- und Jodwasserstoff bei Rotglut. Wasserdampf zersetzt ebenfalls erst bei Rotglut. Verdünnte Säuren wirken schnell ein. Kalilauge zersetzt leicht beim Erwärmen, ebenso geschmolzene Karbonate und Nitrate. Die Analyse ergab für das Mangansilicid die Formel SiMn_2 .

E. Thiele.

Über wasserfreies, krystallisiertes Mangansulfid, von A. MOURLOT. (*Compt. rend.* 121, 202.)

Verf. unterwarf amorphes Mangansulfid im elektrischen Ofen der Einwirkung des Bogens. Das Sulfid schmilzt, und die erkaltete Masse zeigt an der Oberfläche durchscheinende, dunkelgrüne, würfel- und oktaëderförmige Kryställchen. Spez. Gew. der Krystalle 3.92, spez. Gew. des geschmolzenen Sulfides 4.06. Die chemischen Eigenschaften sind die gleichen, wie beim amor-

phen Mangansulfid, nur wirken die verschiedenen Reagentien schwächer. Beim Erhitzen des mit Kohle gemischten Sulfides im elektrischen Ofen wird es nicht reduziert.

E. Thiele.

Gruppe VIII. Schwere Metalle.

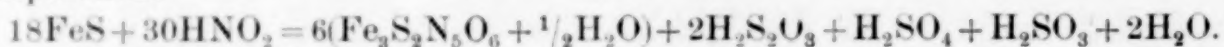
Notiz über die Reduktion der Eisenoxyde durch Kohlenoxyd, von J. BRAITHWAITE. (*Chem. News.* 72, 211.)

Bei dunkler Rotglut wird Kohlenoxyd durch Fe_2O_3 vollständig zu CO_2 oxydiert. Fe_3O_4 und FeO oxydieren nur unvollständig. Der Prozess ist umkehrbar, denn Kohlendioxyd, über rotglühendes Eisen geleitet, wird teilweise zu Kohlenoxyd reduziert.

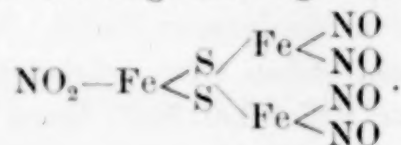
E. Thiele.

Über Eisennitrososulfid, von C. MARIE und R. MARQUIS. (*Compt. rend.* 122, 137.)

Durch Erhitzen einer Lösung von Ferrosulfat, Kaliumnitrit und Schwefelnatrium erhielt ROUSSIN die Verbindung $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{NO})_4\text{H}_2$. Verf. finden, daß ein derartiger Körper sich nur dann bildet, wenn die Lösung schwach angesäuert wird. Sie benutzen folgendes Verfahren: Frisch gefälltes und gut gewaschenes Eisensulfür wird in einer Lösung von Natriumnitrit suspendiert und ein Kohlen säurestrom durchgeleitet, bis eine klare Lösung erzielt ist. Nach längerem Stehen krystallisiert dann ein Körper in schwarzen, seidenglänzenden Nadeln aus, die in Wasser, Alkohol und besonders in Äther, Chloroform und Aceton löslich sind. Die Analyse ergab die Formel $\text{Fe}_3\text{S}_2\text{N}_5\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Die Verbindung zersetzt sich sehr leicht an der Luft, unter Bildung roter Dämpfe. Ebenso wird sie durch Säuren unter Abscheidung von Schwefel und salpetriger Säure zerstört. Da in der Mutterlauge Natriumsulfat und Thiosulfat nachgewiesen werden konnten, dürfte die Bildungsweise des Körpers folgender Formel entsprechen:



Als Konstitutionsformel wird die folgende angenommen:



E. Thiele.

Über Nickel- und Kobaltsilicid, von VIGOUROUX. (*Compt. rend.* 121, 686.)

Nach der Methode von MOISSAN hat Verfasser Nickel- und Kobaltsilicid dargestellt. Beide Körper haben metallisches, krystallinisches Aussehen und zeigen stahlgraue Farbe. Ihr spezifisches Gewicht ist 7.2, resp. 7.1. Sie schmelzen leichter als die reinen Metalle und Silicium, und sind selbst bei leichter Temperatur unter Luftausschluss beständig. Fluor wirkt unter Feuererscheinung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, Chlor erst bei Rotglut, schwieriger Brom und Jod. Sauerstoff und Luft wirken bei Rotglut ein. Gasförmige Fluorwasserstoffsäure greift bei Rotglut an, etwas schwieriger Chlor, Brom und Jodwasserstoffsäure. Wasserdampf wirkt erst bei Rotglut ein. Flusssäure und Königswasser lösen leicht, ebenso geschmolzene Alkalien. Nach der Analyse entspricht die Zusammensetzung der Silicide den Formeln SiN_2 resp. SiCo_2 .

E. Thiele.

Über Silbernitosoruthenate, von M. L. BRIZARD. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 1092.)

Beim Versetzen einer Lösung des Doppelchlorides von Nitrosoruthenium und Chlorkalium mit einer ammoniakalischen Chlor- oder Bromsilberlösung fällt ein krystallinischer, rosafarbener Niederschlag aus, dem nach der Analyse die Formel $\text{RuNOCl}_3 \cdot 2\text{AgCl} \cdot \text{NH}_3$ zukommt. Die analoge Zusammensetzung zeigt der mit dem Alkali-Nitrosoruthenium-Doppelbromid erhaltene hellgrüne Niederschlag. Beide Körper zersetzen sich in Wasser und sind löslich in Ammoniak, Natriumthiosulfat und Cyankaliumlösung. Die entsprechende Jodverbindung ist sehr unbeständig.

E. Thiele.

Beiträge zur Kenntnis der Platinäthylsulfidverbindungen, von PETER KLASON. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28 [1895], 1493—1500.)

Verf. bestätigt die Angabe von BLOMSTRAND über die Existenz zweier isomerer Platinchlorüräthylsulfidverbindungen, weist jedoch nach, daß BLOMSTRAND nicht die reinen Körper in Händen gehabt hat, sondern, daß beide Isomere bei 108° schmelzen. Beide Verbindungen — der α -Form wird die Konstitution $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SPtCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SCl}$ Äthylsulfidplatochloräthylsulfinchlorür, der β -Form die Konstitution $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S})_2\text{PtCl}_2$ Äthylsulfidplatinchlorür zugeschrieben — werden eingehend studiert und zahlreiche Derivate dargestellt.

Rosenheim.

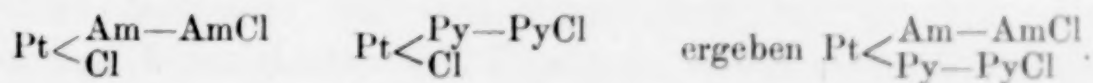
Über die Konstitution der Platinverbindungen, von PETER KLASON. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28 [1895], 1477—1489.)

Verf. giebt in dieser theoretischen Abhandlung einen historischen Überblick und eine Kritik der bisherigen Auffassungsweisen der komplexen Platinverbindungen und legt seine Ansichten dar, die keine wesentlich neuen Gesichtspunkte bringen und mehr einen Kompromiß der früheren Theorien erstreben. Es sei hier auf die Originalarbeit verwiesen.

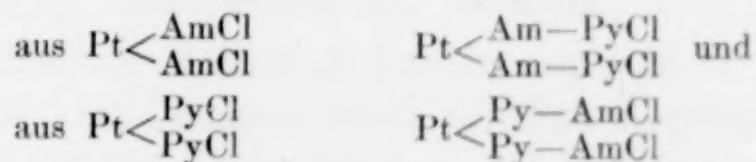
Rosenheim.

Über Platindiammoniakdipyridinverbindungen, von PETER KLASON. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28 [1895], 1489—1492.)

Nach JÖRGENSEN erhält man (*Journ. pr. Chem.* 1886, 501) aus Platosemidiaminchlorid durch Behandlung mit Pyridin und aus Platosemipyridinchlorid durch Behandlung mit Ammoniak dieselbe Verbindung



Eine dieser Verbindung isomere erhielt JÖRGENSEN bei Behandlung von Platosaminchlorid mit Pyridin und von Platopyridinchlorid mit Ammoniak. Während man theoretisch zwei verschiedene Körper erwarten sollte, nämlich



erhielt JÖRGENSEN nur eine Verbindung, der er die Konstitution $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Am} - \text{PyCl} \\ \text{Py} - \text{AmCl} \end{smallmatrix}$ zuteilt. WERNER (s. *Diese Zeitschr.* 3, 267) findet in dieser Thatsache eine wesent-

liche Stütze für seine stereochemische Anschauungsweise der Metallammoniake. Verf. weist nun nach, daß bei geeigneter Arbeitsweise durch Einwirkung von Pyridin auf Ammoniakplatinchlorür in der Kälte ein Salz $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCl})_2 + \text{H}_2\text{O}$ erhalten wird, daß sich in der Löslichkeit sowohl, wie in zahlreichen Reaktionen von dem aus Pyridinplatinchlorür durch Ammoniak zu gewinnenden Körper $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2 + \text{H}_2\text{O}$ wesentlich unterscheidet. Die letztere stabile Verbindung ist mit dem von JÖRGENSEN beschriebenen Salze identisch. Die erstere konnte er nicht erhalten, da er in der Wärme arbeitete und diese Verbindung schon bei 100° sich in die zweite Form umlagert.

Durch diese Beobachtung wäre der WERNER'schen Hypothese eine Stütze entzogen. *Rosenheim.*

Über die Umsetzung der Hypochlorite in Chlorate.¹

Von

IYOTIBHUSHAN BHADURI.

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.

Die Bildung von Chloraten aus Hypochloriten ist wohl jedem Chemiker bekannt. Obgleich wir nun durch die Untersuchungen von LUNGE und LANDOLT² über die Bildung von Calciumchlorat aus Chlorkalk — einer Reaktion, die sehr nahe verwandt ist mit der Bildung von Kaliumchlorat — hierüber ziemlich genau unterrichtet sind, so sind dennoch die Bedingungen, unter denen sich diese Umwandlung vollzieht, nicht genügend erforscht. Die folgenden Untersuchungen wurden nun unternommen, um Licht in die Sache zu bringen.

Die Unbeständigkeit der Hypochlorite u. s. w., und das Fehlen von charakteristischen Merkmalen für ihr Vorhandensein, machen ihr Auffinden, ihre Trennung und direkte Bestimmung sehr schwierig. Gemische von Hypochloriten und Chloraten sind immer indirekt bestimmt worden.

Bevor nun die Untersuchung begonnen wurde, wurden die angewandten Methoden auf ihre Genauigkeit hin geprüft. Da das Messen von Flüssigkeiten mit Pipetten, selbst wenn dieselben sehr sorgfältig graduiert sind, immer mit verschiedenen Fehlerquellen verbunden ist, so wurden alle Versuchslösungen gewogen.

Bestimmung der Chlorate.

Drei verschiedene Methoden wurden angewandt:

1. Reduktion der Chlorate durch ein Zink-Kupferpaar. Die Lösung wurde filtriert, und da der Rückstand immer Spuren von Chlorid

¹ Ins Deutsche übertragen von PAUL PFEIFFER in Zürich.

² *Journ. Soc. Chem. Industr.* 1885, 722.

in Form von unlöslichem Zinkoxydchlorid enthielt, so wurde er mit reiner verdünnter Salpetersäure versetzt und gut ausgewaschen. Der entstandene Niederschlag von Zinkhydroxyd (es ist nämlich immer freies Alkali vorhanden) wurde vermittelst Salpetersäure aufgelöst und dann die Lösung mit gefällttem Calciumkarbonat digeriert. Das Chlor wurde gewichts-analytisch als Chlorsilber oder volumetrisch durch eine eingestellte Silbernitratlösung bestimmt.

2. a) Digerieren mit Stannochlorid in salzsaurer Lösung und Titrieren des Überschusses durch Permanganat.

2. b) Digerieren mit durch Alkohol gefällttem Ferrosulfat und Titrieren des überschüssigen Eisens mit Bichromat oder Permanganat. Die Reinheit des Salzes wurde erwiesen durch Glühen desselben in einem Platintiegel und Wägen als Oxyd. Die Resultate waren sehr zufriedenstellend.

Gewicht des Salzes g	Gewicht von Fe_2O_3 g	Gefundener Prozent- gehalt an Eisen	Berechneter Prozent- gehalt an Eisen
1.8710	0.5400	20.20	—
1.7914	0.5167	20.19	20.15
1.5129	0.4367	20.20	—

Die etwas höheren Werte haben ihren Grund in einer geringen Zersetzung des Salzes. Zur Analyse des Chlorats wurde Ferrosulfat in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Spur dreiwertigen Eisens durch einen kleinen Krystall von Natriumsulfit reduziert und die Lösung gekocht, um jede Spur von schwefliger Säure zu vertreiben. Nachdem das Eisen durch reines Natriumhydroxyd gefällt war, wurde chlorsaures Alkali hinzugegeben. Das Ganze wurde einige Minuten gekocht. Nach der Beendigung der Reduktion des Chlorats wurde Salzsäure hinzugefügt, um den Niederschlag wieder aufzulösen. Es wurde notwendig gefunden, die Reduktion in alkalischer Lösung vorzunehmen. Als versucht wurde, die Reduktion in Gegenwart freier Schwefelsäure und Salzsäure auszuführen, misslangen manche Experimente durch das Entweichen deutlicher Mengen Chlor. Immer jedoch wurden das Kochen der Lösungen, das darauffolgende Abkühlen und die Titration in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen.

FRESENIUS hat den Einwurf gemacht, daß Titrationen mit Permanganat in Gegenwart freier Salzsäure oder Chlorid und

Schwefelsäure nicht zulässig seien. Dies ist jedoch von Dr. FLEISCHER bestritten worden. Die Entstehung von Chlor kann nach ZIMMERMANN vollständig durch eine genügende Menge von Manganosulfat verhindert werden; hierdurch werden die Bestimmungen genauer. Meine eigenen Beobachtungen lassen mich glauben, daß die Resultate vollständig miteinander übereinstimmen, wenn die Titrationsen in kalten, verdünnten Lösungen mit einem nicht zu großen Überschuss von freier Salzsäure ausgeführt werden. Glaubt man einen zu großen Überschuss von Salzsäure zu haben, so neutralisiert man teilweise mit reinem Natriumkarbonat, man muß aber dafür sorgen, daß die Lösung sauer bleibt, da man sonst beträglich mehr Permanganat gebrauchen wird. Um dies zu bestätigen, wurden folgende Analysen gemacht.

A. Ohne Salzsäurezusatz:

- 1) 10.230 g SnCl_2 = 51.20 ccm Permanganat.
- 2) 5.897 g SnCl_2 = 29.40 ccm „
- 3) 5.259 g SnCl_2 = 26.25 ccm „
- Also 10 g SnCl_2 = 49.97 ccm „

B. Bei Gegenwart von 1 ccm starker Salzsäure auf 5 ccm Stannochloridlösung:

- 1) 5.39 g SnCl_2 = 26.90 ccm Permanganat.
- 2) 7.5 g SnCl_2 = 37.45 ccm „
- 3) 8.32 g SnCl_2 = 41.50 ccm „
- Also 10 g SnCl_2 = 49.91 ccm „

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß der Unterschied zwischen zwei Bestimmungsreihen sehr gering ist (0.06 auf 50) und Versuchsfehlern zugeschrieben werden kann.

Die Analyse von Ferroammoniumsulfat ergibt vollkommene Übereinstimmung der Resultate:

1) 1.1054 g des Doppelsalzes verbrauchten bei Gegenwart von 2 ccm konz. Schwefelsäure und 2 ccm Salzsäure 28.2 ccm Permanganat oder 0.0392 g = 1 ccm Permanganat.

2) 1.4874 g des Doppelsalzes verbrauchten bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure 37.9 ccm Permanganat oder 0.0392 g = 1 ccm Permanganat.

Die beiden so erhaltenen Zahlen sind fast identisch und stimmen besser überein, als man erwarten sollte.

Nachdem ich mich so von der Anwendbarkeit der Permanganatmethode in salzsaurer Lösung überzeugt hatte, wurde eine Lösung von reinem Kaliumchlorat bereitet, die 0.01 g Chloratsauerstoff pro 1 g Lösung enthielt, und die folgenden Versuche unternommen.

2 g getrocknetes Chlorat hinterließen nach dem Glühen einen Rückstand von 1.2176 g KCl, entsprechend 39.12 % Sauerstoff, während die Rechnung 39.16 % ergibt. Es entspricht ferner 1 ccm SnCl₂ 6.35 ccm Permanganat und 1 g Permanganat 0.00554 g Eisen.

1) 15.68 g SnCl₂ + 5.055 g KClO₃ verlangten 35.8 ccm Permanganat.

Also Chloratsauerstoff = $(15.68 \cdot 6.35 - 35.8) \frac{0.00554}{7} = 0.05047$ g.

2) 16.149 g SnCl₂ + 5.014 g KClO₃ = 39.1 ccm Permanganat.

Also Chloratsauerstoff = 0.05026 g.

3) 3.41 g Doppelsalz + 5.047 g KClO₃ = 24.2 ccm Permanganat = $24.2 \cdot 0.0054$ g = 0.1341 g Eisen.

Also 5.047 g KClO₃ = 0.05043 g Sauerstoff.

4) 3.12 g Doppelsalz + 5.039 g KClO₃ = 17 ccm Permanganat.

Also 5.039 g KClO₃ = 0.05036 g Sauerstoff.

Untersuchungsmethode	SnCl ₂ -Methode		Ferroammoniumsulfat-Methode	
Versuchsnummer	1	2	3	4
Bestimmter Wert	0.05047	0.05026	0.05043	0.05036
Berechneter Wert	0.05055	0.05014	0.05047	0.05039

3. Die Lösung des Chlorats wurde mit reiner konz. Salzsäure in BUNSEN's Destillationskolben destilliert. Verschiedene andere Säuren (Borsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Schwefelsäure) wurden erprobt. Die drei ersten zersetzten das Chlorat nicht. Da Calcit angewandt wurde, um das Chlor aus dem Apparate in die Absorptionsgefäße zu treiben, mußten die Apparate modifiziert werden. Bei der einen Versuchsanordnung wurden die Lösung des Chlorats und die Calcitstücke in den Kolben gebracht und dann ein kleines, mit Salzsäure gefülltes Reagensglas, das genügend schmal war, um durch die Öffnung des Kolbens zu gehen, eingeführt. Der Apparat wurde montiert und dann etwas geneigt, damit die Säure das Chlorat zersetzen konnte u. s. w. Ein anderes Mal wurden die Calcitstücke in das Gasableitungsrohr und das Chlorat in den Kolben gebracht, während beide in horizontaler Lage gehalten wurden. Die Säure wurde dann rasch hinzugegossen und der Pfropfen wieder aufgesetzt; der Apparat befand sich immer noch in wagerechter Lage. Das andere Ende wurde dann in den Absorptionsapparat gesteckt und der ganze Apparat senkrecht gestellt. Die nach diesen Methoden erhaltenen Resultate sind sehr zufriedenstellend; die zweite Methode nimmt jedoch weniger Zeit in Anspruch als die erste. Die Säure muß immer im Überschufs vorhanden sein (etwa

5 ccm starke Salzsäure auf 2—3 ccm Kaliumchlorat). Bei Anwendung von Marmor wurde die geringe Menge Chlor, welche zweiwertiges Eisen zu dreiwertigem oxydiert, berechnet und zu der Sauerstoffmenge addiert. Das gebildete Jod wurde in eine Porzellanschale gebracht und mit Thiosulfat titriert, welches durch festes Jod (gereinigt nach STAS) eingestellt war.

$$1 \text{ ccm Thiosulfat} = 0.01272 \text{ g Jod.}$$

Versuchsnummer	1	2	3	4	5
Gewicht der benutzten KClO_3 -Lösung	2.5 g	2.5 g	3 g	3 g	3 g
Volumen der hinzugefügten starken HCl	5 ccm	5 ccm	5 ccm	5 ccm	5 ccm
Volumen des gebrauchten Thiosulfats	31.25 ccm	31.15 ccm	37.3 ccm	37.4 ccm	37.3 ccm
Mittel:	31.2		37.33		

Also $1 \text{ g KClO}_3 = 12.48 \text{ ccm Thiosulfatlösung}$ von 1 und 2, und 12.44 ccm von 3, 4 und 5. Nehmen wir nun 12.46 als den mittleren Wert, so beträgt das Gewicht des Chloratsauerstoffs

$$12.46 \cdot 0.01272 \cdot 8/127 = 0.01002.$$

Die wirklich vorhandene Menge ist 0.01 g. Alle drei Methoden geben also fast übereinstimmende Werte, und es wurde der einen oder anderen der Vorzug gegeben, wie die Verhältnisse es gerade verlangten.

Bestimmung der Hypochlorite.

Unterchlorige Säure und unterchlorigsaure Salze können in genau derselben Weise bestimmt werden wie Chlorate. In diesem Falle muß jedoch Ferrosulfat und nicht das Doppelsalz angewandt werden, da ein Teil des Ammoniaks unter Bildung von Stickstoff vollständig zersetzt werden und so einen Verlust an Chlor veranlassen könnte. Man sollte nun erwarten, daß auch Chlorate freien Stickstoff erzeugen, aber wie meine eigenen Untersuchungen zeigen, tritt eine solche Zersetzung nicht ein.

Die Darstellung von Hypochloriten in wägbarem Zustand, so daß der Chlorgehalt berechnet werden könnte, ist fast unmöglich. KINGZETT erhielt Krystalle von fast reinem Calciumhypochlorit,¹ die

¹ *Journ. Chem. Soc.* [2] 13, 404.

eine unbekannte Anzahl von Wassermolekülen enthielten. Mag man auch die größte Vorsicht beobachten in Bezug auf Temperaturerhöhung, Berührung mit Staub und Einwirkung der wirksamen Strahlen, man kann nicht verhindern, daß sich die Hypochlorite zersetzen, wenn man ihre Lösung über Schwefelsäure eindunsten läßt. Es kann deshalb kein direkter Beweis für die Genauigkeit der einen oder anderen Methode erbracht werden. Übereinstimmung der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate ist die einzige Probe.

Es ist schon gezeigt worden, daß Phosphorsäure Chlorate nicht zersetzt. Ähnliche Versuche wurden in diesem Falle mit dem Ergebnis angestellt, daß sämtliche unterchlorige Säure durch Kohlensäure in die Absorptionsapparate getrieben wurde und dort aus Jodkalium Jod freimachte. Der Rückstand (wenn gleichzeitig Chlorat vorhanden war) gab nach der Destillation mit reiner Salzsäure den Chlorgehalt des Chlorats. Auf diese Weise ist eine direkte Bestimmung von gleichzeitig vorhandenem Chlorat und Hypochlorit möglich und auch praktisch ausführbar.

Unterchlorigsäure Salze können auch durch Jodkalium in saurer Lösung (HCl oder H_3PO_4) bestimmt werden.

Um zu untersuchen, ob sich bei der Zersetzung von unterchloriger Säure Sauerstoff entwickelt, wurde folgender Apparat benutzt (Fig. 1).

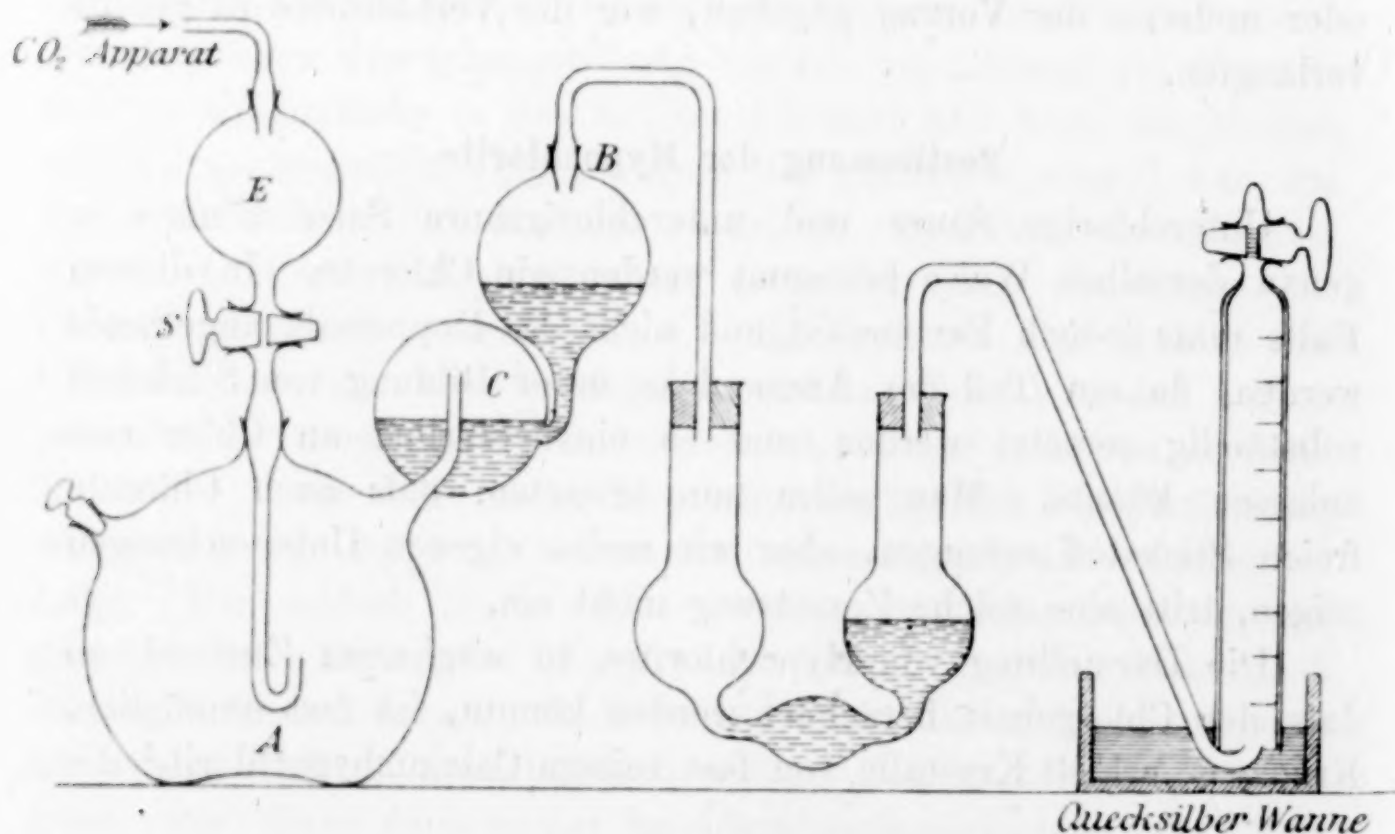


Fig. 1.

Der Destillationskolben, dessen einzelne Teile ineinander geschliffen waren, enthielt Marmor- oder Calcitstücke, die durch Kochen mit Wasser von Luft befreit waren. Durch *B* wurde soviel Jodkalium nach *C* gebracht, daß das Niveau derselben sich etwas unterhalb des offenen Endes der Röhre *C* befand. Die U-Röhre enthielt eine verdünntere Lösung von Jodkalium. Die Luft wurde durch einen Strom von Kohlensäure aus dem Apparate vertrieben; wurden nun die Blasen vollkommen durch Kalilauge absorbiert, die sich in einem Gasmesscylinder befand (derselbe stand in einer Quecksilberwanne), so wurde der Hahn *S* geschlossen und die Lösung des Hypochlorits in die Kugel *E* gebracht. Da der Druck im Apparate größer als der Atmosphärendruck war, so wurde die Lösung durch sehr vorsichtiges Blasen hineingedrückt und dann sorgfältig mit Wasser nachgepült. Auf ähnliche Weise wurde reine sirupartige Phosphorsäure hineingebracht, der Hahn *S* geschlossen und der Kolben auf Asbestpappe langsam bis zum Kochen des Inhalts erhitzt. Die unterchlorige Säure durchstrich mit der im Apparate entwickelten Kohlensäure die Lösung. Es entstand so freies Jod. Die CO_2 -Entwicklung wurde beständig in Gang gehalten; aber selbst nach einer Stunde befand sich im Messcylinder kein Sauerstoff. Es tritt also kein Verlust an Chlor ein, wenn unterchlorige Säure mit Phosphorsäure in verdünnter Lösung destilliert wird.

Einwirkung von Säuren auf Jodkalium.

Da ich oft Gelegenheit hatte, eine geringe Färbung von Jodkalium sowohl im festen wie im gelösten Zustande zu bemerken, so wurde die Einwirkung der bei den obigen Bestimmungen angewandten verdünnten Säuren untersucht. Jodkalium, so wie es gewöhnlich zu medizinischen Zwecken verkauft wird, wird durch die meisten Säuren — reine verdünnte Phosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure u. s. w. — zersetzt. Man hat behauptet, daß sich aus reinem Jodid durch verdünnte Schwefelsäure kein freies Jod bilde.¹ Diese Behauptung scheint ungenau zu sein. Proben, die nach verschiedenen Methoden gereinigt waren, um Jodat zu entfernen (Reduktion mit Natriumamalgam, Schmelzen mit und ohne Holzkohle und Krystallisation aus Alkohol), gaben immer noch mit Stärkekleister und verdünnter Schwefelsäure Blaufärbung. Um die

¹ FRESENIUS, *Quantitative Analyse* (7. Aufl.), S. 104).

Einwirkung gelösten Sauerstoffs zu verhindern, wurde gekochtes und dann unter Abschlufs von Luft abgekühltes Wasser benutzt. Die bei Titrationen in verdünnten Lösungen entstehenden Jodmengen sind jedoch zu gering, um die Genauigkeit der Resultate zu beeinflussen.

Die Destillationsmethode (mit Salzsäure) ist ebenfalls anwendbar, jedoch ist wegen der raschen Zersetzung der unterchlorigsäuren Salze gröfsere Vorsicht nötig. Da das angewandte Hypochlorit Überschuß von Alkali enthielt, so mußte vorher angesäuert werden. Bei Anwendung von verdünnter Salzsäure entwickelte sich Chlor, von dem eine kleine Menge entwich, bevor Jodkalium hinzugefügt werden konnte. Daher wurde in geschlossenen Gefäfsen gearbeitet. Ein Gemisch von Jodkaliumlösung und verdünnter Phosphorsäure wirkte gleich gut und gab mit der ersteren Methode identische Resultate; auch wurde hierdurch die Bestimmung vereinfacht. Wurde jedoch zuerst das Jodid und dann erst die Säure zugegeben, so bildeten sich regelmäfsig zu grofse Mengen freien Jods. Gemische, welche Chlorid, Chlorat, Hypochlorit und Alkali enthielten, wurden analysiert und gaben folgende Resultate:

	Angewandtes Volumen der Lösung	a Angewandtes Volumen Thiosulfat (zuerst wurde KJ und dann die Säure zugegeben)	b Angewandtes Volumen Thiosulfat (es wurde ein Gemisch von KJ und Säure zugegeben)
1	10 ccm	33.1 ccm (Mittel aus 3 Best.)	32.8 ccm (Mittel aus 3 Best.)
2	10 ccm	28.88 „ (Mittel aus 5 Best.)	28.6 „ (Mittel aus 3 Best.)
3	10 ccm	29.00 „ (Mittel aus 2 Best.)	28.8 „ (Mittel aus 2 Best.)
4	10 ccm	37.50 „ (Mittel aus 3 Best.)	37.2 „ (Mittel aus 3 Best.)

Aus dieser Tabelle geht hervor, dafs die Resultate der Analysen a) und b) ein wenig voneinander differieren. Einen Grund für diese Abweichung habe ich noch nicht gefunden.

Die meisten der oben beschriebenen Methoden ergaben den Chlorgehalt eines Gemisches von Chlorat und Hypochlorit. Die direkte Titration mit Jodkalium und verdünnter Säure, die zuerst von BUNSEN eingeführt und dann von WAGNER modifiziert wurde, soll nur den Chlorgehalt des Hypochlorits selbst in Gegenwart von Chloraten ergeben. Die Versuche beweisen das Gegenteil. Die stillschweigende Annahme der Genauigkeit der Methode verursachte mir grofsen Verdrufs. Mit Thiosulfat wurden immer höhere Werte

erhalten, wie mit Arsenit oder nach der Destillationsmethode (mit H_3PO_4). Die folgende Tabelle giebt die Resultate einiger Analysen wieder.

	Volumen oder Gewicht der Lösung ccm	Volumen von Thio- sulfat mit einem Gemisch von KJ und H_3PO_4 ccm	Volumen von Thio- sulfat nach PENOT's Methode ¹ ccm	Bemerkungen
1	5	17.66	17.28	Die Lösung befand sich einige Tage lang in diffusem Licht.
2	10	21.8	21.7	
3	10	20.7	20.4	
4	10 g	26.6	26.45	
5	10	19.8	19.4	Die Lösung befand sich einige Monate lang im Dunkeln.
6	10	109.0	108.4	Die konz. Lösung befand sich 5 Tage im Dunkeln.
7	10	17.1	17.1	Frisch bereitete Lö- sung von Hypo- chlorit, die nur Spuren v. Chlorat enthielt.

Hypochlorite werden in Gegenwart von Chloraten am besten nach PENOT bestimmt.

Die Methode kann daher nur angenäherte und keine genauen Werte geben. In einer sauren Lösung von Jodkalium entsteht in Gegenwart eines chlorsauren Salzes freies Jod, dessen Menge mit der Zeit, der Temperatur, der Menge der freien Säure und des Chlorats und anderen Umständen wächst. Die Bedingungen sind daher zu zahlreich, um während der Dauer verschiedener Analysen eingehalten werden zu können. Bei der Siedetemperatur ist die Zersetzung in einem geschlossenen Gefäß vollständig und, wie ein Versuch ergab, können Chlorate durch das gebildete Jod bestimmt werden. Sind die Lösungen dagegen alkalisch, so bleiben sie selbst beim Kochen mit Chlorat durchaus unverändert. In dieser Hinsicht (in der Bildung von Jod) ist das Verhalten von Jodkalium

¹ Das Thiosulfatvolumen ist aus seiner experimentell bestimmten Beziehung zum Arsenit berechnet worden.

vollständig der Oxydation der arsenigen Säure (der Arsenite) zu Arsensäure (zu Arseniaten) zu vergleichen. Arsenite werden in alkalischer Lösung sofort durch Hypochlorite oxydiert, Chlorate dagegen sind ohne Einwirkung. Ich fand daher nur PENOT's Methode anwendbar. Da die Lösung wegen der Anwesenheit von Natriumhydroxyd stark alkalisch reagierte, so mußte letzteres, bevor Jodkalium hinzugegeben werden konnte, entfernt werden. Dies wurde versucht, um PENOT's Methode tadellos ausführen zu können.

Mercurichlorid, Kupfersulfat u. s. w. wurden angewandt, um das Alkali in Form unlöslicher Oxyde oder Hydroxyde abzuscheiden, aber es schien ein Teil des Hypochlorits unter Bildung von Oxychloriden zersetzt zu werden. Bei Anwendung von Magnesiumsulfat entstand ein Niederschlag von Magnesiumhydroxyd, aber als nun Jodkalium hinzugefügt wurde, vereinigte sich das gebildete Jod mit dem Hydroxyd und machte so den Versuch wertlos.

Einwirkung von Chlor auf Natriumhydroxyd.

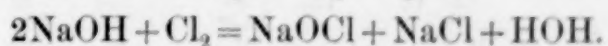
Darstellung von Natriumhypochlorit.

Natriumhypochlorit wurde dargestellt, indem man gewaschenes Chlorgas durch eine aus metallischem Natrium bereitete Lösung von Natriumhydroxyd leitete. Der Gehalt der Lösung schwankte in verschiedenen Versuchen zwischen 1.5 bis 25 %₀. Die Temperatur bei der die Absorption stattfand, variierte von 25° bis 33° C.; das Durchleiten des Gases dauerte in einigen Experimenten 4 bis 5 Stunden. Die verdünnte Lösung war farblos; war sie jedoch konzentrierter, so besaß sie eine grünlichgelbe Farbe. Sie besaß einen deutlichen und eigentümlichen Geruch, unähnlich dem Chlor. Dieser Geruch war so charakteristisch, daß er eine angenäherte Schätzung der in der Lösung vorhandenen Hypochloritmenge gestattete. Obgleich nun die Lösung (wegen dem Gehalt an freiem Alkali) stark alkalisch reagierte, so bildete sich beim Vermischen mit Jodkaliumlösung jedoch sofort freies Jod. Die Lösung färbte die glänzende Oberfläche von Quecksilber unter Bildung von Mercurioxychlorid sofort gelblichrot. Ferner wurde beobachtet, daß die Farbe im Laufe weniger Stunden, sogar im Dunkeln, aus grünlichgelb in purpurn überging. Dies hatte seinen Grund in der mächtigen oxydierenden und lösenden Wirkung der Hypochlorite in alkalischer Lösung. Das im Glase enthaltene Manganosilikat wurde selbst in stark alkalischer Lösung und in Gegenwart eines Chlorids oxydiert und in Natriumpermanganat verwandelt. Natronlauge jedoch wurde

unter gleichen Bedingungen nicht purpurn gefärbt. Da diese Experimente im Dunkeln ausgeführt wurden, so muß die Zersetzung, wenn sie überhaupt stattfand, sehr gering gewesen sein.

Um nun die Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Natriumhydroxyd zu studieren, wurde ein bestimmtes Volumen von frisch dargestellter Natriumhypochloritlösung (nach obigen Angaben) durch ein Zink-Kupferpaar oder alkalisches Ferrohydroxyd reduziert und der gesamte Chlorgehalt volumetrisch durch eine eingestellte Silberlösung bestimmt. Natriumhypochlorit und Natriumchlorat wurden dann nach den oben angegebenen Methoden getrennt analysiert. Der Prozentgehalt an Alkali wurde (vor dem Durchleiten von Chlor) durch Titration mit halbnormaler Salzsäure und durch Umsetzen in wasserfreies Natriumsulfat und Wägen als solches festgestellt. Diese Bestimmungen wurden wenigstens 20mal mit derselben Lösung wiederholt. Unten sind die Resultate der Analysen (ungefähr 50 an der Zahl) in tabellarischer Form wiedergegeben. Die Resultate aus Kolumnen d und e — Chlorgehalt des Natriumhypochlorits und Natriumchlorats — sind addiert und die so erhaltenen Zahlen in f neben denjenigen g, welche den gesamten Chlorgehalt repräsentieren, zusammengestellt worden.

Die Lösungen wurden beim Aufbewahren in Literflaschen rot. Die Farbe verdankte ihre Entstehung der Bildung von Permanganat; das Glas der Gefäße lieferte das nötige Mangan. Die letzten fünf Bestimmungsreihen wurden bei Temperaturen ausgeführt, die ungefähr 5° C. tiefer lagen, als die der ersten vier Serien. Aus der Tabelle geht klar hervor, daß die Chloratmenge, welche sich in der höchstens 7%igen Lösung bildet, unbedeutend ist und daher unter den obigen Bedingungen folgende Gleichung für die Einwirkung von Cl auf Natriumhydroxyd gilt.



Von 10 % Gehalt ab wird die sekundäre Reaktion — die Umsetzung zu Chlorat — deutlicher und übersteigt der Gehalt 20 %, so wird bei der Umsetzung die Zeit ein wichtiger Faktor. Bei einer Serie von Experimenten zeigte eine im Dunkeln gehaltene Lösung nach 24 Stunden eine Umsetzung von nur 6 %. Wurde jedoch ungefähr eine Stunde lang Chlor durchgeleitet, so belief sich die Zersetzung in einem anderen Teil der Lösung auf 1,5 %, denn freies Alkali verzögert den Umsatz. Diese Fälle werden im nächsten Teile der Arbeit näher behandelt werden, der von der Umwandlung der Hypochlorite im Dunkeln handelt.

Versuchs-Nummer	Prozent- gehalt an NaOH vor dem Dachleiten von Chlor	Volumen der angewandten Lösung ccm	d Chlorgehalt des Hypochlorits (Penor's Me- thode) g	e Chlorgehalt des Chlorats g	f Chlorgehalt des Hypochlorits und des Chlorats g	g Gesamter Chlorgehalt (durch Re- duktion) g	Dauer der Absorption Stunden	Bemerkungen
1	1.50	10	0.1241	Spur	0.1244	0.1250	1 1/2	Lösung farblos, Absorption im gelben Licht; Absorp- tion fast vollständig.
2	2.40	10	0.1547	Spur	0.1553	0.1555	1 1/2	Lösung etwas grün, Absorp- tion im gelben Licht.
3	5.00	10	0.2754	0.0015	0.2776	0.2785	2	Lösung ausgesproch. grün, Absorpt. im gelben Licht.
4	7.10	10	0.2191	Spur	0.2207	0.2210	2	Desgleichen.
5	8.47	10	0.1906	0.0032	0.1945	0.1961	3 1/2	Lösung ausgesproch. grün, Absorption im diffusen Licht, die Lösung jedoch geschützt vor Licht durch einen Zinkcylinder.
6	8.98	10	0.3157	0.0015	0.3177	0.3198	2 1/2	Lösung ausgesproch. grün, Absorption im Dunkeln.
7	12.00	10	0.4632	0.0230	0.4879	0.4891	4 1/2	Desgleichen.
8	21.10	10	0.5589	0.0323	0.5935	0.5951	2 1/2	Desgleichen.
9	27.30	10	0.8743	0.0500	0.9258	0.9270	4	Desgleichen.

Die Tabelle zeigt die Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Natriumhydroxyd.

Umsetzung der kalten Lösung im Dunkeln.

Temperatur 25—28° C.

Eine Anzahl Röhren, die bestimmte Volumen von Hypochloritlösung von bekanntem Gehalt enthielten, wurden verschlossen, in geschlossenen Behältern untergebracht, die sich im photographischen Raum des Laboratoriums befanden und in dieselben bald gelbe, bald rote Strahlen gelassen. Einige von ihnen wurden evakuiert; die anderen enthielten Luft. Es wurden auch mehrere verschlossene Flaschen angewandt. Die Versuche dauerten drei Monate. Sie wurden in drei Serien eingeteilt:

1. diejenigen, welche den orangen und gelben Strahlen ausgesetzt waren;
2. diejenigen, welche den roten Strahlen ausgesetzt waren;
3. diejenigen, welche in absoluter Dunkelheit aufbewahrt waren.

In allen drei Versuchsreihen fand ich, daß die Lösung die Farbe änderte, von farblos und blaßgelb zu deutlich blaßrot. In denjenigen Röhren, welche längere Zeit mit der Flüssigkeit angefüllt waren, schieden sich Kieselsäureflocken ab. Beim Schütteln wurde die Lösung durch winzige Luftblasen milchig trübe (ein glühender Holzspahn entzündete sich, sie bestanden daher aus Sauerstoff). Nach einigen Minuten jedoch verschwanden sie unter Klarwerden der Flüssigkeit. Es wurde nun folgender vorläufige Versuch gemacht.

In eine Flasche von 250 ccm Inhalt, die mit einem Federharzstöpsel verschlossen und mit einem Gasentbindungsrohr versehen war, wurden 200 ccm einer stark alkalischen Lösung von Natriumhypochlorit gebracht und Sorge getragen, daß keine Spur der Lösung in Berührung mit dem Stöpsel kam. Das offene Ende des Gasentbindungsrohres tauchte in eine Quecksilberwanne, über welche ein mit Quecksilber gefülltes Meßrohr stand. Der Apparat wurde zwei Wochen in dieser Lage gelassen. Nach Verlauf derselben wurde die Lösung untersucht. Die Farbe hatte sich nicht sonderlich geändert, obgleich die Temperatur zwischen 28° und 33° C. schwankte. Im Rohr wurde kein Gas gefunden. Beim Schütteln jedoch zeigten sich winzige Gasblasen; die Menge des Sauerstoffs war aber zu gering, um den Quecksilberdruck zu überwinden.

Nach dem Durchgang von Chlor, aber vor der Umsetzung				Nach der Umsetzung				Bemerkungen
Freies NaOH	NaOCl	NaOCl als Sauerstoff	Unverändert. NaOCl als Sauerstoff	Chlorat als Sauerstoff	Freier Sauerstoff	Gesamter Sauerstoff	Volumen des Sauerstoffes ccm	
0.51	0.328	0.0705	0.0628	0.0022	0.0054	0.0076	4.0	1 Monat in vollständiger Dunkelheit gehalten.
0.51	0.328	0.0705	0.0632	0.00156	0.00572	0.00728	4.0	25 Tage in vollständiger Dunkelheit gehalten.
0.51	0.328	0.0705			0.00486		3.4	35 Tage in vollständiger Dunkelheit gehalten.
0.51	0.328	0.0705		0.00256	0.006	0.00856		Aufbewahrt unter Zutritt von gelbem Licht, der Stöpsel war zufällig ent- fernt.
0.51	0.328	0.0705	0.0323	0.0351	0.0014	0.0365	2.0	
0.51	0.328	0.0705	0.0251	0.0048	0.0007	0.0055	0.5	Desgleichen.
1.44	0.5589	0.1197	0.1191	0.0005				1 Tag lang im gelben Licht aufbewahrt.
1.44	0.5589	0.1197	0.1194	0.0003				1 Tag lang im Dunkeln auf- bewahrt.
1.44	0.5589	0.1197	0.119	0.0003				Desgleichen.
1.15	0.84	0.18	0.1769	0.0023				2 Stunden lang im gelben Licht aufbewahrt.
1.15	0.84	0.18	0.174	0.0045				4 Stunden lang im gelben Licht aufbewahrt.

10 ccm der ursprünglichen Lösung enthielten 0.2191 g Chlor vom Hypochlorit und 0.0045 g vom Chlorat, zusammen 0.2236 g. Die Probe enthielt 0.2245 g Gesamtchlor. Ein beträglicher Unterschied wurde beobachtet, als die Lösung nach zwei Wochen analysiert wurde; es wurden 0.1987 g Chlor vom Hypochlorit und 0.0242 g Chlor vom Chlorat herrührend gefunden. Der gesamte Chlorgehalt betrug so 0.2229 g, also fast genau soviel wie vorher. Der Versuch wurde mit frischer Lösung wiederholt; er dauerte diesmal eine Woche. Ganz ähnliche Resultate wurden erhalten. Die Entstehung von Stauerstoff stand außer Zweifel. Einige qualitative Versuche wurden darauf durch Aufbewahren in mit Hähnen versehenen, sogenannten Kondensationsröhren gemacht. Auch diese haben zu demselben Schluß geführt. Die vorstehende Tabelle enthält einige Analysenresultate (ausgedrückt in Grammen). Um den Vergleich zu vereinfachen, ist der Chlorgehalt in Sauerstoffwerten ausgedrückt worden.

Aus der obigen Tabelle geht klar hervor, daß eine Lösung von Natriumhypochlorit sich zersetzt, selbst wenn sie in vollständiger Dunkelheit aufbewahrt wird. Der Grad der Zersetzung wächst mit der Brechbarkeit der Strahlen. Gelbe Strahlen sind weit wirksamer als rote. Die Zersetzung findet statt in Chlorat und Sauerstoff.

Der Versuch wurde mit einer 5%igen Natronlauge wiederholt. Sie wurde mit Chlor gesättigt und das überschüssige Chlor sorgfältig durch Blasen von trockener Luft (CO_2 -frei) durch die Lösung entfernt. Darauf wurde eine Alkali enthaltende Hypochloritlösung vorsichtig Tropfen für Tropfen solange zugegeben, wie noch Chlorgeruch auftrat. Die Abwesenheit von freiem Chlor wurde durch die Quecksilberreaktion erwiesen. Die Lösung war so unbeständig, daß kein systematischer Versuch ausführbar war. Im Laufe einer Stunde änderte sie ihren Titer um mehrere Prozente. Sie wurde in einer gut verschlossenen Flasche im Dunkeln aufbewahrt. Nach etwa drei Stunden wurde der Stöpsel entfernt, worauf sich Geruch nach Chlor bemerkbar machte. Der Gehalt an Chlor wuchs mit der Zeit; es schien aber eine Grenze vorhanden zu sein. Beim Schütteln verschwand der Geruch fast ganz; die Absorption des Chlors durch Alkali, welches gleichzeitig gebildet worden sein mußte, war jedoch niemals vollständig. Das Verhalten des Natriumhypochlorits in wässriger Lösung ist sehr eigentümlich. Unter gewöhnlichen Verhältnissen, bei Gegenwart von Alkali, zersetzt es sich

in Sauerstoff und Chlornatrium, gleichzeitig wird Chlorat gebildet. Im anderen Falle scheint es in Chlor und Alkali zu zerfallen.

Einfluss des Druckes.

Die Einwirkung des Druckes auf eine Lösung von Natriumhypochlorit ist interessant. Wirkt diffuses Licht einige Tage auf sie ein, so entwickeln sich winzige Sauerstoffbläschen. Da Natronlauge beträgliche Mengen Sauerstoff auflöst, so sind die Blasen erst nach einiger Zeit sichtbar. Wird jedoch eine obige Lösung enthaltende Röhre evakuiert (Quecksilberdruck 5.6 cm), so wird die Zersetzung beschleunigt und es beginnt eine so starke regelmäßige Sauerstoffentwicklung, dass die Lösung schwach milchig wird.

Umsetzung bei einer Temperatur von 100° C. im Dunkeln.

Die bei diesen Versuchen angewandten Methoden waren fast identisch mit den obigen. Die Röhren waren jedoch stärker, da bei einigen Experimenten durch die Entwicklung verhältnismäßig großer Gasmengen ein bedeutender innerer Druck entstand. In der That explodierten, als die Erhitzung etwa 15—20 Stunden dauerte, einige der Röhren und machten so eine ganze Reihe von Bestimmungen wertlos. Da die Hypochloritlösung immer Alkali, Chlorid und Spuren von Chlorat enthielt, so konnte der Gehalt an Hypochlorit keine vergleichbaren Zahlen geben. Um nun die Versuche gut vergleichbar zu machen, wurde dieselbe Hypochloritlösung zu verschiedenen Graden verdünnt und dann die Röhren teilweise gefüllt. Da gewöhnlich vorläufige Versuche gemacht wurden, um das annähernde Volumen des aus verschiedenen stark verdünnten Lösungen entwickelten Sauerstoffs zu kennen, so wurden die Volumina der Röhren so reguliert, dass der innere Druck fast in allen derselbe war. In den meisten Fällen wurden die Versuche noch einmal wiederholt. Die Röhren wurden so rasch wie möglich im dunkeln Raum gefüllt und das schon enge Ende der Röhre in der Gebläseflamme zu einer Kapillare ausgezogen. Nach dem vollständigen Erkalten wurde die Röhre geschlossen. Niemals jedoch überstieg die Dauer der ganzen Operation 10 Minuten. Waren eine genügende Anzahl Röhren fertig, so wurden alle auf einmal in ein Dampfbad gebracht und auf 100° C. erwärmt. Nach einer bestimmten Zeit wurden sie aus dem dunkeln Raume entfernt und abkühlen gelassen. Die Zeit, welche nötig war, um die Röhren auf 100° C. zu erwärmen, war fast dieselbe wie die, welche sie

brauchten, um sich zur ursprünglichen Temperatur abzukühlen. Natronlauge löst Sauerstoff in ziemlicher Menge auf; die Löslichkeit wächst, wie bei allen Gasen, mit dem Druck. Das so aufgelöste Gas entwich langsam bei Entfernung des Druckes und da wegen zu rascher Zersetzung der Lösung nicht genügend Zeit hierfür zur Verfügung stand, so ging im allgemeinen eine kleine Menge Gas verloren. War das gesamte Sauerstoffvolumen beträglich, so hatte der Verlust jedoch keinen Einfluss auf das Resultat. Die Werte des Volumens und Gewichts des Sauerstoffs sind nur approximativ, wenn seine Menge klein war. Das Verhältnis des Chloratsauerstoffs zum freien Sauerstoff ist also unter ähnlichen Umständen ebenso aufzufassen. Die folgende Tabelle enthält die Resultate von zahlreichen Analysen, die zu verschiedenen Zeiten mit verschieden starken und verschieden lang erhitzten Lösungen ausgeführt worden sind.

(Siehe Tabelle auf S. 402 und 403.)

Vergleichen wir die prozentische Zersetzung einer Anzahl Lösungen, in denen die relativen Mengen des Alkalis, des Chlorids, Chlorats und Hypochlorits dieselben sind, die absoluten Mengen dagegen stufenweise abnehmen, so werden folgende Eigentümlichkeiten beobachtet. Die Zersetzung nimmt mit der Verdünnung bis zu einem bestimmten Punkte ab, in der sie ein Minimum ist. Bei weiterer Verminderung der Konzentration wächst die Zersetzung, anstatt abzunehmen. Dieses eigentümliche Verhalten der Hypochloritlösung wurde in allen untersuchten Lösungen beobachtet, von denen aber nur einige angeführt sind. Die Verhältnisse von Hypochlorit zu Alkali betragen in den drei in der Tabelle angeführten Lösungen in A 2:5, in B 2:2 und in C 2:1. Das Verhältnis zwischen Konzentration und prozentischer Zersetzung ist sehr gut aus Fig. 2 zu ersehen.

Die von ähnlichen Lösungen herrührenden Kurven A I, II, III haben auch einen sehr ähnlichen Charakter. Eine große Ähnlichkeit besteht auch zwischen den Kurven B I und II. Die Kurve D ist nicht besonders wichtig, da die derselben entsprechenden Lösungen nicht auf dieselbe Temperatur wie die übrigen erhitzt worden waren. Aus allen Kurven geht jedoch hervor, daß die größten Depressionen — Minimum der Zersetzungen — sehr nahe auf derselben senkrechten Linie liegen. Der Gehalt derjenigen Lösung, welche sich am wenigsten zersetzt, ist nicht genau be-

	a	b	c	d	e
	Prozent- gehalt an freiem NaOH	Prozent- gehalt an NaOCl	(Vor der Umsetzung) Gewicht des Hypo- chlorits in Grammen als Sauerstoff	Gewicht des nicht umgesetzten Hypochlorits	Gewicht des umgesetzten Hypochlorits
A. I.	Nach 1 Stunde langem Erhitzen im Dampfbad				
	12.400	5.520	0.12400	0.06690	0.05710
	6.200	2.760	0.06200	0.05240	0.00960
	3.100	1.380	0.03100	0.02690	0.00410
	1.550	0.690	0.01550	0.01224	0.00330
	0.775	0.345	0.00775	0.00579	0.00196
A. II.	Nach 3 Stunden langem Erhitzen im Dampfbad				
	12.400	5.520	0.12400	0.03610	0.0879
	6.200	2.760	0.06200	0.04080	0.0212
	3.100	1.380	0.03100	0.02230	0.0087
	1.550	0.690	0.01550	0.00971	0.00579
	0.775	0.345	0.00775	0.00455	0.00320
A. III.	Nach 6½ Stunden langem Erhitzen im Dampfbad				
	12.400	5.520	0.12400	0.01324	0.11076
	6.200	2.760	0.06200	0.0294	0.0326
	3.100	1.380	0.03100	0.01737	0.01363
	1.550	0.690	0.01550	0.00711	0.00839
	0.775	0.345	0.00775	0.00253	0.00522
B. I.	Nach 1½ Stunden langem Erhitzen im Dampfbad				
	8.400	8.72	0.1956	0.0764	0.1192
	4.200	4.36	0.0978	0.0703	0.0275
	2.100	2.18	0.0489	0.0395	0.00935
	1.050	1.09	0.02444	0.0189	0.0055
	0.575	0.545	0.01222	0.00794	0.00428
B. II.	Nach 2 Stunden langem Erhitzen im Dampfbad				
	8.400	8.72	0.1956	0.0637	0.1319
	4.200	4.36	0.0978	0.0670	0.0308
	2.100	2.18	0.0489	0.366	0.0123
	1.050	1.09	0.02444	0.0175	0.00691
	0.575	0.545	0.01222	0.00715	0.00507
C. I.	Nach 4 Stunden langem Erhitzen im Dampfbad				
	5.1	3.3	0.0705	0.0352	0.0353
D.	Nach 1½ Stunden langem Erhitzen im Wasserbad				
	3.200	6.9	0.1545	0.11696	0.03754
	1.600	3.45	0.0774	0.06625	0.01115
	1.065	2.30	0.0515	0.0463	0.0052
	0.800	1.72	0.0387	0.03705	0.00165
	0.640	1.38	0.0309	0.02815	0.00275
	0.400	0.86	0.01931	0.01545	0.00386

e
cht des
esetzten
chlorits

ampfbad

05710
00960
00410
00330
00196

ampfbad

0879
0212
0087
00579
00320

ampfbad

11076
0326
01363
00839
00522

ampfbad

1192
0275
00935
0055
00428

ampfbad

1319
0308
0123
00691
00507

ampfbad

0353

asserbad

03754
01115
0052
00165
00275
00386

f Prozentische Zersetzung	g Volumen des freien Sauerstoffes ccm	h Gewicht des Chlorat- Sauerstoffes	Gewicht des freien Sauerstoffes	Verhältnis des Chlorat- Sauerstoffes zum freien Sauerstoff
(Temperatur 100—100.5° C.)				
46.0	9.5	0.0445	0.0136	1 zu 0.306
15.5	2.6	0.0059	0.0037	1 zu 0.627
12.9				
21.0				
25.3				
(Temperatur 100—100.5° C.)				
70.9	19.2	0.06014	0.02746	1 zu 0.454
34.2	6.5	0.0119	0.0093	1 zu 0.781
29.0	3.1	0.0043	0.0044	1 zu 1.02
36.8				
41.3				
(Temperatur 100—100.5° C.)				
89.4	29.0	0.0693	0.0415	1 zu 0.6
52.6	11.5	0.0160	0.0166	1 zu 1.04
44.7	5.5	0.00577	0.00786	1 zu 1.36
54.7	4.2	0.00239	0.0060	1 zu 2.51
67.4				
(Temperatur 100—100.5° C.)				
61.0	17.0	0.0949	0.0243	1 zu 0.256
28.4	5.0	0.0203	0.0072	1 zu 0.355
19.3	4.0	0.00363	0.00572	1 zu 1.57
22.7	2.5	0.00193	0.00357	1 zu 1.82
35.0				
(Temperatur 100—100.5° C.)				
67.1	22.5	0.0997	0.0322	1 zu 0.323
30.7	7.0	0.0208	0.01	1 zu 0.481
25.0	5.5	0.00444	0.00786	1 zu 1.77
27.5				
42.5				
(Temperatur 100—100.5° C.)				
50.0	11.0	0.0196	0.0157	1 zu 0.8
(Temperatur 98—100° C.)				
24.3	9.0	0.02467	0.01287	1 zu 0.514
14.4	6.0	0.00257	0.00858	1 zu 3.34
10.1	3.0	0.00091	0.00429	1 zu 4.71
4.3	1.0	0.000224	0.00143	1 zu 6.39
8.9				
20.0				

stimmt worden; er scheint jedoch in der Mitte zwischen 1.5 und 1.7 Prozentgehalt an Natriumhypochlorit zu liegen. Der Einfluss der anderen Bestandteile kann vernachlässigt werden, da die Unter-

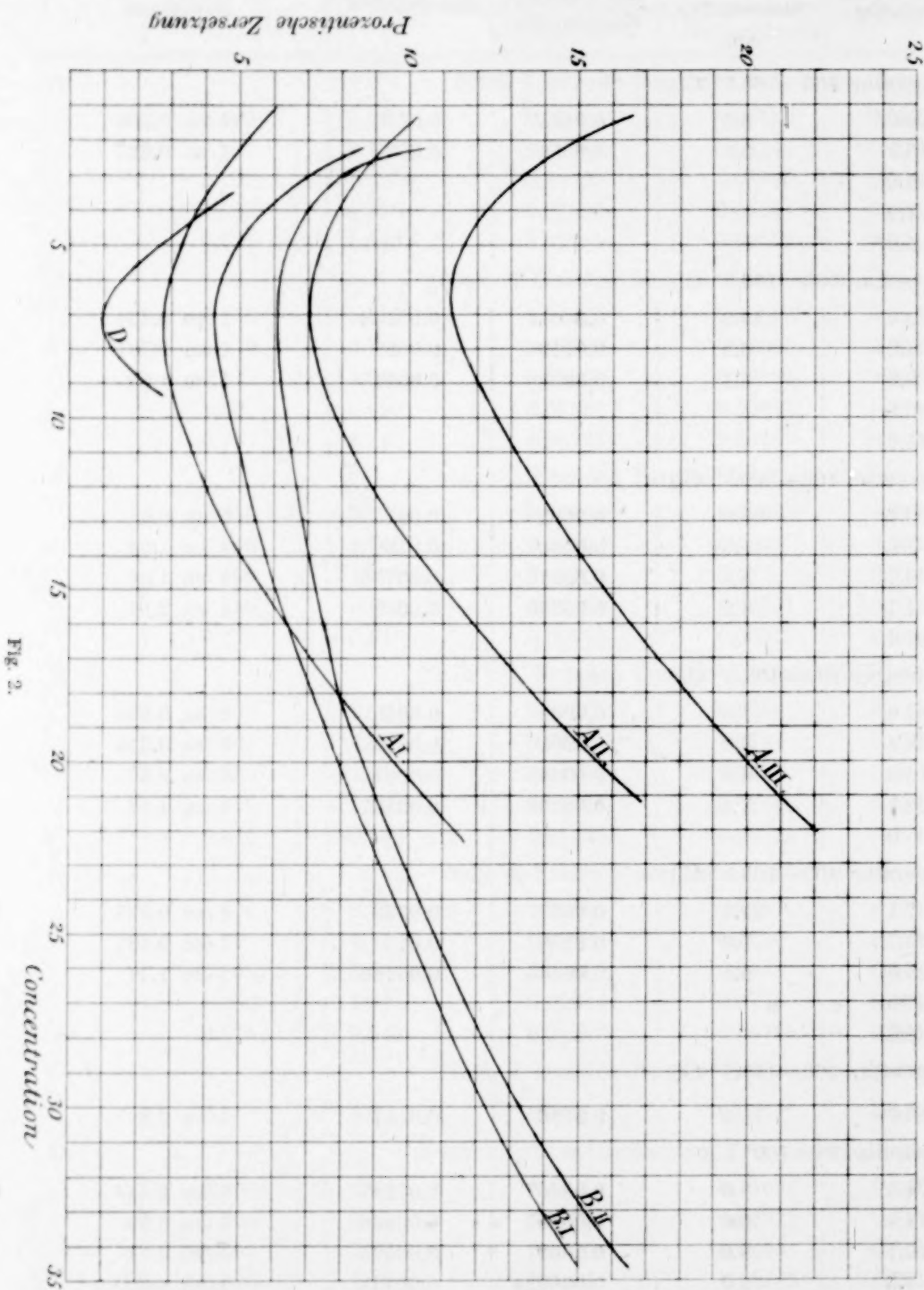


Fig. 2.

suchung aller Lösungen, deren Gehalt an Chlorat, Chlorid und Alkali sehr verschieden war, dasselbe allgemeine Gesetz ergab.

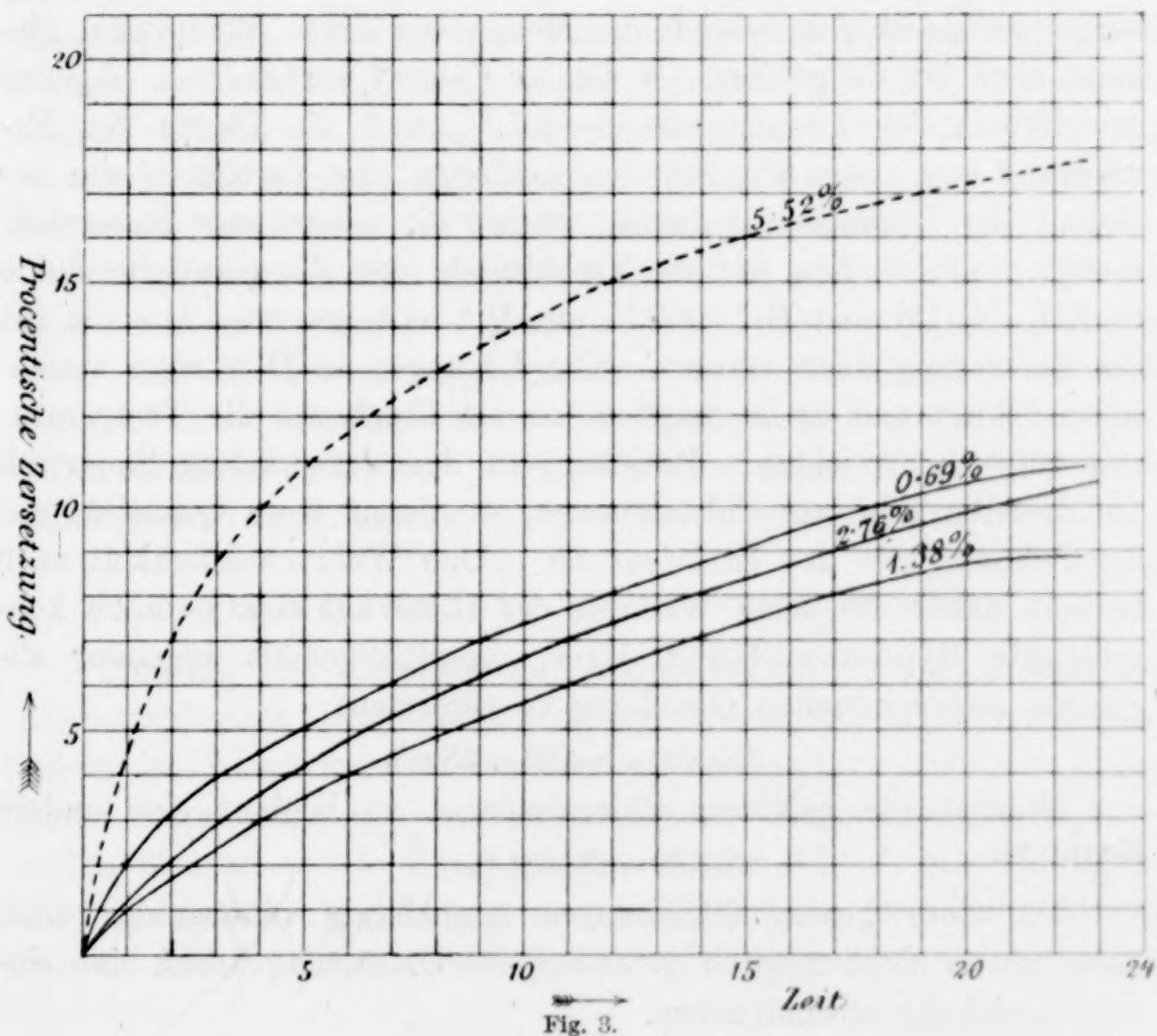
Betrachten wir 1.6 ‰ als den Wert, der der Wahrheit am nächsten kommt, so kann das Verhältnis der Anzahl Wassermoleküle zu den Hypochloritmolekülen leicht berechnet werden.

NaOCl (Molekulargewicht 74.5) = 1.6 ‰

H_2O (Molekulargewicht 18.0) = 98.4 ‰

Also Anzahl der Wassermoleküle zur Anzahl der Hypochloritmoleküle
 $\frac{98.4}{18} : \frac{1.6}{74.5} = 263 : 1.$

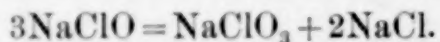
Mit anderen Worten: Eine wässrige Lösung von Natriumhypochlorit ist am stabilsten, wenn die Anzahl Salzmoleküle in der Lösung ungefähr 0.4 ‰ beträgt. Da die elektrische Leitfähigkeit einer solchen Lösung nicht bestimmt worden ist, so kann nichts darüber gesagt werden, in welcher Beziehung dies Verhalten zu



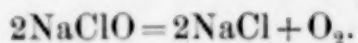
ARRHENIUS' Theorie der elektrolytischen Dissociation steht. Es dünkt mir wahrscheinlich, daß obige Zahl für verschiedene Hypochlorite verschieden ist; hierdurch könnte dann das Verhältnis der Molekulargewichte dieser Verbindungen bestimmt werden.

Indem wir nun die Kurven der prozentischen Zersetzung in Beziehung zur Konzentration verlassen, mögen die Kurven der prozentischen Zersetzung in Beziehung zur Erhitzungsdauer noch kurz erwähnt werden. Sie führen alle zum gleichen Schluss, daß nämlich das jeweilige Anwachsen der Zersetzung während irgend einer Zeit abnimmt, wie die Zeit selbst seit Anfang der Zersetzung zunimmt. Die Daten sind jedoch vorläufig noch nicht zahlreich genug, um verschiedene Kurven miteinander vergleichen zu können (Fig. 3).

Aus den Kolumnen g und h der letzten Tabelle¹ geht klar hervor, daß in allen Fällen gleichzeitig Sauerstoff und Chlorat erzeugt werden. Die letzte Kolumne zeigt deutlich, daß die entwickelte Sauerstoffmenge am Ende der ersten Stunde zwischen $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ der im Chlorat enthaltenen Menge schwankt. Wird die Erhitzung länger fortgesetzt, so wächst die Menge des freien Sauerstoffs, niemals aber ist sie größer, als die im Chlorat vorhandene, obgleich der Gehalt der Lösung von 3—8.7 % und die Dauer der Erwärmung von 1 bis $6\frac{1}{2}$ Stunden variierten. Im Verhältnis wie der Gehalt der Lösungen abnimmt, wächst die entstehende Sauerstoffmenge. Vergleichen wir die Verhältnisse der Zersetzungsprodukte in A I, II, III und B I und II mit D,² so sehen wir, daß die Art der Zersetzung sehr variiert. Die Lösungen in D wurden stufenweise erhitzt und es ist fraglich, ob sie überhaupt die Temperatur von 100° C. erreichten. Bezieht man den entwickelten Sauerstoff auf dieselbe gebildete Chloratmenge, so nimmt seine Quantität mit der Schnelligkeit des Erhitzens ab. Aller Wahrscheinlichkeit nach besteht daher die erste Wirkung der Hitze auf eine ziemlich konzentrierte Hypochloritlösung darin, dieselbe gemäß folgender allgemein angenommenen Gleichung zu zersetzen:



Wächst die gebildete Chloratmenge, so beginnt eine andere Reaktion.



Da diese beiden Gleichungen unabhängig voneinander sind, habe ich es nicht möglich gefunden, die Umsetzung durch eine einzige Gleichung auszudrücken.

¹ Siehe S. 403. ² Siehe Fig. 2 auf S. 404.

Presidency College, Calcutta.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1896.

Notiz über die Zersetzung von Mercurochlorid und die Bestimmung von freiem Chlor.

Von

IYOTIBHUSHAN BHADURI.¹

In der vorigen Abhandlung „Über die Umsetzung der Hypochlorite“ wurde die Thatsache erwähnt, daß unter gewissen Bedingungen eine Lösung von Natriumhypochlorit Chlor entwickelt. Neuere quantitative Untersuchungen² zeigen nun, daß in fast vollständig alkalifreien Lösungen gleichzeitig Sauerstoff und Chlor frei werden. Die Analyse eines solchen Gemisches ist ohne Verlust an unverändertem Hypochlorit nicht leicht auszuführen.

Die Lösung enthält Chlorid, Hypochlorit und eine Spur Chlorat. Mag auch im Anfang eine geringe Menge freien Alkalis vorhanden sein, nach der Zersetzung, besonders nach dem Erhitzen auf 150° bis 160° C. ist die Kieselsäure des Glases vom Alkali in Form löslicher Silikate aufgelöst. Ferner können freies Alkali und freies Chlor nicht nebeneinander in derselben Lösung existieren.

Trennung von Chlor und unterchloriger Säure.

Chloride und Chlorate von Alkalimetallen wirken in neutralen oder alkalischen Lösungen nicht auf Quecksilber ein. Ist Quecksilber im Überschuss vorhanden, so vereinigt es sich mit freiem Chlor unter Bildung von Mercurochlorid. Unterchlorigsaure Salze bilden Mercurioxyd.³ Zuweilen nun bilden Chlor und ein unterchlorigsaures Salz durch gegenseitige Einwirkung freie unterchlorige Säure.⁴ Diese Säure vereinigt sich mit Quecksilber unter Bildung

¹ Ins Deutsche übertragen von PAUL PFEIFFER in Zürich.

² Die bezüglich Resultate sollen später mitgeteilt werden.

³ Nach folgender Gleichung: $\text{NaOCl} + \text{Hg} = \text{HgO} + \text{NaCl}$.

⁴ Die Reaktion ist sehr wahrscheinlich: $\text{NaOCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaCl} + 2\text{HOCl}$ (siehe *Chem. Journ.* 1885, 722).

von Mercurioxychlorid, einer in Wasser ebenso unlöslichen Substanz wie Mercurochlorid. Wenn nun eine Lösung, welche Mercurochlorid, Mercurioxyd oder -oxychlorid, freies Quecksilber und lösliche Chloride und Chlorate enthält, filtriert wird, so bleiben die ersten drei Verbindungen auf dem Filter zurück. Der Rückstand wird dann tüchtig ausgewaschen und mit einem sehr geringen Überschuss von verdünnter Salzsäure versetzt; der nunmehrige Rückstand, bestehend aus Mercurochlorid und freiem Quecksilber, wird ebenfalls gehörig ausgewaschen. Die Menge des als Mercurichlorid in dem zweiten Filtrat vorhandenen Quecksilbers giebt mir die Menge der unterchlorigen Säure. Das freie Chlor wird durch Mercurochlorid repräsentiert.

Einwirkung von kaltem Alkali auf Mercurochlorid.

Der Chlorgehalt der zuletzt genannten Substanz wird gewöhnlich durch vorsichtiges Digerieren derselben mit Alkali bestimmt.¹ Da einige volumetrische Bestimmungen mittelmäßige Resultate ergaben,² so wurden folgende Analysen gemacht, um zu sehen, ob die Zersetzung durch Alkali vollständig ist oder nicht. Eine Chloridprobe wurde zunächst mit heissem Wasser behandelt, dann wiederholt mit kaltem Wasser und schliesslich mit rektifiziertem Alkohol ausgewaschen. Darauf wurde sie im Dampfbad einige Stunden lang bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Die Abwesenheit löslicher Quecksilbersalze wurde dadurch festgestellt, dass eine kleine Menge mit heissem Wasser behandelt und Schwefelwasserstoff durch das Filtrat geleitet wurde.

Der theoretische Prozentgehalt an Chlor beträgt 15.07. Die Chlorbestimmung ist wenigstens 20mal auf gewichtsanalytischem Wege wiederholt worden. Jedesmal war das Resultat niedriger, als die Theorie verlangte. Das letzte Waschwasser wurde jedesmal auf Chlor hin untersucht. Einige Resultate stimmen jedoch untereinander überein. Es scheint daher, dass die Zersetzung niemals vollständig ist und von anderen Umständen abhängt. Ferner geht

¹ WATT's *Dic. Chem.* (7. Aufl.) 3, 316. FRESENIUS, *Quant. Anal.* (7. Aufl.), S. 360. FREMY erwähnt in seiner *Encycl. Chem.* nichts davon.

² Diese verdanke ich meinem älteren Bruder, BABU CHANDRABHUSHAN BHADURI, B. A. Die Silberlösung war schwächer als vorausgesetzt wurde, daher kam der Cl-Wert der Wahrheit sehr nahe. Die Nachrechnung ergab eine Differenz von 2 %.

aus den obigen Versuchen hervor, daß die in erhitzten Lösungen erhaltenen Werte besser mit den theoretischen übereinstimmen wie die in kalten Lösungen erhaltenen. In einigen dieser Versuche blieb das Alkali über Nacht in Berührung mit Mercurochlorid, ohne daß die Werte jedoch besser wurden.

No.	HgCl- Gewicht g	AgCl- Gewicht g	Entsprechende Cl-Werte g	Cl- Prozente	Bemerkungen
D	1.5600	—	0.2300	14.75	Es wurde ein Überschuß von AgNO_3 hinzugefügt und nach VOLHARD titriert
E	3.1958	1.9358	0.4805	15.02	Gewichtsanalyt. Methode
F	2.2351	1.3577	0.3358	15.02	Gewichtsanalyt. Methode (Gooch's Schmelztiegel)
G	1.9444	1.1800	0.2919	15.02	Desgleichen
H	1.6022	0.9721	0.2405	15.01	
I	3.7957	2.2822	0.5646	14.87	
K	1.5163	0.9219	0.2281	15.04	Die Lösung wurde erhitzt
L	2.4107	1.4410	0.3565	14.79	
M	2.6857	1.6017	0.3962	14.75	
Z	1.4826	—	0.2219	14.97	
A'	1.8000	—	0.2659	14.77	Volumetrische Methode mit Chromat-Indikator
B'	3.9362	—	0.5837	14.83	Desgleichen

Einwirkung von kochendem Natriumhydroxyd auf Mercurochlorid.

Darauf wurde die Wirkung der Wärme untersucht. Eine gewogene Menge Mercurochlorid wurde mit einem Überschuß reiner Natronlauge behandelt, das Gemisch ungefähr 15 Minuten lang bis fast zum Kochen erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Der Rückstand wurde noch einmal mit Natriumhydroxyd versetzt und dann tüchtig ausgewaschen. Das im Filtrat enthaltene Chlor wurde nach dem Ansäuern wie vorher bestimmt. Beim Titrieren dieser Flüssigkeit mit eingestellter Silbernitratlösung habe ich es zweckmäßig gefunden, die Lösung mit verdünnter Salpetersäure etwas anzusäuern und dann mit einem Überschuß von reinem, gefällten Calciumkarbonat bis zu ungefähr 25—30 ccm einzudampfen. Die folgende Tabelle enthält einige der erhaltenen Analysenresultate:

No.	HgCl- Gewichte g	AgCl- Gewichte g	Cl- Gewichte g	Cl- Prozente	Bemerkungen
N	0.9634	—	0.1452	15.06	Volumetr. Methode
Q	1.4466	0.8800	0.2177	15.05	Gewichtsanal. Meth.
R	1.7190	1.0465	0.2589	15.06	„ „
S	1.7648	1.0748	0.2659	15.07	„ „
V	0.8927	—	0.1346	15.08	Volumetr. Methode

Diese Werte stimmen nicht nur sehr nahe miteinander überein, sondern auch mit dem theoretischen Wert. Sie scheinen jedoch ein wenig niedriger zu sein. Der Grund ist wahrscheinlich folgender: Mercurooxyd ist in geringem Grade in Wasser und Natronlauge löslich. Wenn man solch eine Lösung mit verdünnter Salpetersäure versetzt wird, so tritt zuweilen geringes Opalisieren ein. Wird nunmehr Silbernitrat hinzugefügt, so fällt Silberchlorid nieder und reißt Spuren von Mercurochlorid mit. Bevor das Silberchlorid gewogen wird, wird es eben bis zum Schmelzen erhitzt; diese Temperatur genügt, um Spuren von Mercurochlorid zu verflüchtigen. Auf diese Weise geht eine Spur Chlor verloren. Vollständige Beweiskraft kann man dieser Erklärung jedoch nicht zuschreiben, da der Unterschied zwischen wirklichem und theoretischem Gehalt an Chlor durch sorgfältiges Arbeiten fast vollständig ausgeglichen werden kann.

Aus den obigen Experimenten geht nun in Verbindung mit den früher erwähnten hervor, daß weder geringes Erwärmen, noch lange Berührung in der Kälte genügt, um Mercurochlorid vollständig durch Natronlauge zu zersetzen. Die einhüllende Wirkung von Mercurooxyd und die Eigenschaft von Mercurochlorid durch Wasser nicht leicht benetzt zu werden, verhindern die innige Berührung mit der Lösung. Vollständige Zersetzung wird nur dann erreicht, wenn die Lösung bis zum Kochen erhitzt und die Operation, um sicher zu sein, noch einmal mit frischer Alkalilösung wiederholt wird.

Löslichkeit von Mercurooxyd in Wasser.

Wenn der Niederschlag von Mercurooxyd mit Wasser oder Natronlauge erhitzt und dann heiß filtriert wird, so wird das Filtrat nach dem Ansäuern mit reiner Salzsäure durch Schwefelwasserstoff

bräunlichschwarz gefärbt. Nach dem Erhitzen setzt sich der Niederschlag rasch ab und diese schwarze Substanz giebt alle Reaktionen auf Quecksilber. Wie schon erwähnt, befand sich kein lösliches Quecksilbersalz im Rückstand. Er löste sich in reiner verdünnter Salpetersäure und diese Lösung gab mit Silbernitrat keinen Niederschlag, nicht einmal Opalisieren. Daraus geht hervor, daß alles Chlor in Form löslicher Chloride entfernt worden sein muß, und daß die Gegenwart von Quecksilber im Filtrate durch die Lösung von Mercurioxyd in Wasser veranlaßt wird (da Mercurioxyd und metallisches Quecksilber, die Produkte der Zersetzung, praktisch unlöslich sind; das erstere löst sich im Verhältnisse 1 zu 150000). In kaltem Wasser dagegen löst sich Mercurioxyd fast gar nicht auf.

Auszug.

Die beste Methode ist daher, Mercurochlorid durch kochendes Alkali zu zersetzen, aber in der Kälte zu filtrieren und mit kaltem Wasser auszuwaschen. Volumetrische Chlor- und Silberbestimmungen sind erprobt worden, sie scheinen mir jedoch weniger zuverlässig zu sein als die gewichtsanalytischen.

Presidency College, Calcutta.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1896.

Über die Trennung des Thoriums von den anderen seltenen Erden durch stickstoffwasserstoffsäures Kalium.

Von

L. M. DENNIS.¹

Vor einiger Zeit wurde von F. L. KORTRIGHT und mir kurz die Einwirkung einer Lösung von stickstoffwasserstoffsäurem Kalium auf die neutrale Lösung der seltenen Erden beschrieben.² Wir fanden damals, daß der flockige Niederschlag, den sie hervorbrachte, wahrscheinlich aus Thoriumhydroxyd bestand; da jedoch unser Vorrat an stickstoffwasserstoffsäurem Kalium erschöpft war, so war es uns unmöglich, diese Einwirkung weiter zu verfolgen und festzustellen, ob die Trennung von den anderen Erden vollkommen erfolgte. Durch die unerwarteten Schwierigkeiten, auf die wir bei der Herstellung reiner Stickstoffwasserstoffsäure in größerem Maße stießen, wurde die baldige Fortsetzung der begonnenen Arbeit verhindert. Diese Schwierigkeiten sind unterdessen beseitigt worden, so daß die Herstellung der für die weiterhin beschriebenen Untersuchungen nötigen Menge des Reagens sich nunmehr wohl ermöglichen liefs.

Die angewendete Lösung dieses Körpers wurde folgendermaßen dargestellt: Eine verdünnte Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure wurde sorgfältig mit reinem Kalihydrat neutralisiert und sodann ein Überschuß der Säure hinzugefügt, so daß die Lösung deutlich sauer war. Die zuerst angewendete Lösung enthielt etwa 3.2 g stickstoffwasserstoffsäures Kalium im Liter.

Bevor man an die Trennung des Thoriums von den anderen seltenen Erden ging, wurde zunächst die Einwirkung von stickstoffwasserstoffsäurem Kalium auf reines Thoriumchlorid untersucht.

Das angewendete Material entstammte einer Probe von Thoriumoxalat, die Herr Dr. THEODOR SCHUCHARDT in Görlitz mir gütigst überwiesen hatte. Es erwies sich als sehr rein; um jedoch die mögliche Anwesenheit anderer Erden gänzlich auszuschließen, wurde

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

² Diese Zeitschr. 6, 35 und Amer. Chem. Journ. 16, 79.

das Oxalat durch Glühen in das Oxyd verwandelt, dieses mit konz. Schwefelsäure behandelt, das wasserfreie Sulfat in destilliertem Wasser bei 0° gelöst und mit reiner Oxalsäure wieder gefällt. Der Niederschlag von Thoriumoxalat wurde sorgfältig mit heissem Wasser, das 1% Salzsäure enthielt, gewaschen und dann langsam in eine heisse, konz. Lösung von Ammoniumoxalat eingetragen; er löste sich vollkommen auf und beim Verdünnen und Abkühlen fiel nichts aus. Aus dieser Lösung wurde das Thorium wieder als Oxalat durch starke Chlorwasserstoffsäure gefällt und dann in der oben beschriebenen Weise als Sulfat in Lösung gebracht. Hieraus wurde es durch Ammoniak ausgefällt und der Niederschlag sorgfältig mit Wasser ausgewaschen. Das Thoriumhydroxyd wurde sodann wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und zu dieser Lösung Ammoniak hinzugefügt, bis ein schwacher, bleibender Niederschlag erschien, der durch Filtration entfernt wurde. So erhielt man eine neutrale Thoriumchloridlösung, die nur eine geringe Menge Ammoniumchlorid enthielt.

Der Gehalt dieser Lösung wurde so festgestellt, daß je 10 ccm mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und schliesslich als ThO_2 gewogen wurde. Zwei Bestimmungen gaben: Thoriumoxyd in 10 ccm = 0.0591 g und 0.0595 g. Das Mittel hieraus giebt 0.00521 g Thorium in 1 ccm.

Fügte man zu dieser Thoriumlösung einige Kubikcentimeter der Lösung von stickstoffwasserstoffsäurem Kalium, so blieb der Niederschlag, der sich nach meiner früheren Arbeit mit Dr. KORTRIGHT sofort bilden sollte, aus; beim Erhitzen der Lösung zum Kochen bildete sich jedoch ein weißer, flockiger Niederschlag, der im Aussehen vollständig dem Aluminiumhydroxyd glich, sich aber nach Entfernung der Flamme schnell absetzte. Bei der ersten Bestimmung wurde die Flüssigkeit 5 Minuten im Kochen erhalten; später zeigte es sich, daß 1 Minute vollständig genügte. Während des Kochens trat deutlich der Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure auf. — Der Niederschlag wurde durch Dekantieren mit heissem Wasser ausgewaschen, auf ein Filter gebracht, geglüht und als ThO_2 gewogen. 20 ccm der Lösung, die nach der Bestimmung mit Ammoniak 0.1186 g ThO_2 enthielten, gaben bei der Fällung mit stickstoffwasserstoffsäurem Kalium 0.1183 g ThO_2 entsprechend 0.00520 g Thorium in 1 ccm, während sich aus der Fällung mit Ammoniak 0.00521 g berechnet. Thorium wird demnach offenbar quantitativ durch stickstoffwasserstoffsäures Kalium gefällt.

In der früheren Arbeit von Dr. KORTRIGHT ist nachgewiesen, daß das Thorium wahrscheinlich als Hydroxyd gefällt wird. Da der Niederschlag jedoch begierig Kohlensäure anzieht, so waren die Bestimmungen nicht zufriedenstellend. — Wenn das Thorium wirklich als Hydroxyd gefällt wird, so muß die ganze Menge der Stickstoffwasserstoffsäure, die als Kaliumsalz zur Anwendung kommt, sich in dem Filtrat des Niederschlags und in den beim Kochen entwickelten Dämpfen wiederfinden. Um dies festzustellen, wurde die Fällung in einem Rundkolben vorgenommen. Derselbe war mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen eine Öffnung ein Strom reiner Luft eingeleitet werden konnte, dessen andere Öffnung einen aufrechtstehenden Kühler trug. Der Kühler war oben mit zwei Absorptionsgefäßen, die neutrale Silbernitratlösung enthielten, verbunden. Da die Stickstoffwasserstoffsäure durch Fällen mit Silbernitrat bestimmt werden sollte, so wurde anstatt der Thoriumchloridlösung eine solche von neutralem Thoriumnitrat, die 0.0075 g Thorium im Kubikcentimeter enthielt, angewendet. Die Lösung wurde in den Kolben gebracht, stickstoffwassersaures Kalium hinzugefügt, Luft durchgeleitet und sodann zum Kochen erhitzt und 2 Min. darin erhalten. Bald nach dem Erhitzen bildete sich in der ersten Vorlage, die Silbernitrat enthielt, ein weißer Niederschlag von stickstoffwasserstoffsäurem Silber; nach Vollendung der Reaktion war derselbe ziemlich voluminös. Die Absorption der Stickstoffwasserstoffsäure durch Silbernitrat scheint sehr schnell und vollständig vor sich zu gehen, denn in der zweiten Vorlage war nur eine schwache Trübung zu bemerken.

Nach dem Abkühlen wurde der Thoriumniederschlag abfiltriert und das Filtrat mit Silbernitrat gefällt. Das so erhaltene stickstoffwasserstoffsäure Silber wurde zusammen mit dem aus den Vorlagen durch Dekantation mit kaltem Wasser ausgewaschen und die Waschwässer durch ein dichtes Filter abfiltriert. Zeigten sie keine Reaktion auf Silber mehr, so wurde der Trichter mit dem Filter auf den Kolben gesetzt, der die Hauptmenge des Niederschlags enthielt, und heiße verdünnte Salpetersäure auf das Filter gegossen. Das stickstoffwasserstoffsäure Silber löste sich fast augenblicklich vom Filter herunter. Dieses wurde mit Wasser ausgewaschen, der Trichter fortgenommen und der Inhalt des Kolbens bis zur vollständigen Lösung des Silbers gekocht. Hierauf wurde das Silber mit Salzsäure gefällt und als Chlorsilber zur Wägung gebracht. — Es wurden 10 ccm der Thoriumnitratlösung und 10 ccm der Lösung von stick-

stickstoffwasserstoffsäurem Kalium angewendet. Das schließlich erhaltene Silberchlorid wog 0.1447 g entsprechend 0.0434 g Stickstoffwasserstoffsäure.

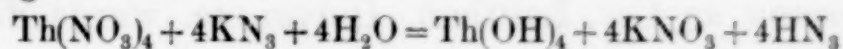
Der Gehalt der verwendeten Lösung von KN_3 , die von der zuerst angewendeten verschieden war, wurde in derselben Weise bestimmt:

5 ccm gaben 0.0744 g $\text{AgCl} = 0.02232 \text{ g } \text{HN}_3$,

5 ccm gaben 0.0745 g $\text{AgCl} = 0.02235 \text{ g } \text{HN}_3$.

Es waren also zur Fällung des Thoriums 0.0446 g Stickstoffwasserstoffsäure angewendet worden, wovon 0.0434 g aus dem Filtrat und dem Destillat wiedergewonnen wurden. Daß dieser letztere Wert etwas zu niedrig ausgefallen ist, liegt zweifellos daran, daß während der Filtration der Flüssigkeit in den Kolben ein Verlust an Stickstoffwasserstoffsäure durch Verdunstung stattgefunden hat.

Diese Resultate, zusammen mit den in der vorigen Arbeit angegebenen, setzen uns in den Stand, die beschriebene Reaktion durch die Gleichung



auszudrücken.

Sie ist nicht nur deswegen interessant, weil sie die quantitative Abscheidung des Thoriums ermöglicht, sondern auch wegen des merkwürdigen Verhaltens des stickstoffwasserstoffsäuren Kaliums. Wie OSTWALD nachgewiesen hat, ist Stickstoffwasserstoffsäure nur wenig stärker als Eisessig und auffallenderweise erinnert die obenstehende Gleichung an das Verhalten der Acetate gegen Eisenoxydösungen, da eine Lösung von Eisenacetat, die in der Kälte beständig ist, durch Erhitzen in Essigsäure und Eisenhydroxyd zerfällt.

Die weiterhin zusammengestellten Versuche wurden angestellt, um festzustellen, ob mit Hilfe der oben beschriebenen Reaktion eine quantitative Trennung des Thoriums von den anderen seltenen Erden möglich ist.

Zunächst wurde eine neutrale Lanthanchloridlösung dargestellt, deren Gehalt durch Fällen mit Ammoniak und Wägen des Niederschlags als La_2O_3 festgestellt wurde. Die Lösung enthielt 0.00431 g Lanthan im Kubikcentimeter. Diese Lösung gab, wenn sie einige Minuten mit KN_3 gekocht wurde, keinen Niederschlag. 15 ccm derselben wurden mit 15 ccm der Thoriumchloridlösung in einen ERLI-MEYER-Kolben gebracht. 25 ccm der KN_3 -Lösung (von 3.2 g im Liter) hinzugefügt und die Lösung 1 Minute lang gekocht. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und geglüht. Das Filtrat wurde nochmals mit 5 ccm KN_3 -Lösung versetzt und

2 Minuten gekocht. Es entstand kein weiterer Niederschlag. Darauf wurde die Lösung mit Ammoniak gefällt und das Lanthan als Oxyd gewogen. Die Resultate waren:

	Angewendet:	Gefunden:
Thorium	0.0781 g	0.0777 g
Lanthan	0.0646 g	0.0642 g.

Hierauf wurde ein Gemisch der seltenen Erden aus Brasilianischem Monazit von Thorium dadurch befreit, daß man die Oxalate wiederholt mit konz. Ammoniumoxalatlösung digeriert. Die zurückgebliebenen Oxalate wurden sodann in die Chloride übergeführt und in Wasser gelöst. Die Lösung zeigte die blaßrote Farbe und Absorptionsbanden des Didyms und gab beim Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak eine deutliche Reaktion auf Cer. Beim Kochen mit stickstoffwasserstoffsauem Kalium gab sie nur einen schwachen Niederschlag, der abfiltriert wurde. Der Gehalt dieser thorfreen Lösung an Cer, Lanthan, Didym etc. wurde durch Fällen mit Ammoniak bestimmt. Es waren 0.0166 g der gemischten Oxyde in 1 ccm der Lösung. Die Fällung des Thoriums wurde wie bei der Trennung von Lanthan vorgenommen und in jedem Falle wurde ein Überschufs von KN_3 hinzugefügt.

No.		Angewendet g	Gefunden g
1	Thorium	0.1300	0.1294
	Ce-, La-, Di-Oxyde	0.0332	
2	Thorium	0.0785	0.0783
	Ce-, La-, Di-Oxyde	0.0830	
3	Thorium	0.0535	0.0526
	Ce-, La-, Di-Oxyde	0.2490	
4	Thorium	0.0535	0.0531
	Ce-, La-, Di-Oxyde	0.2490	
5	Thorium	0.0550	0.0541
	Ce-, La-, Di-Oxyde	0.4980	
6	Thorium	0.0555	0.0550
	Ce-, La-, Di-Oxyde	0.5810	
7	Thorium	0.0570	0.0558
	Ce-, La-, Di-Oxyde	0.8300	

Die Bestimmung des Thoriums ist in allen Fällen ziemlich genau und das verschiedene Verhältniß von Thorium zu den anderen

Erden hat auf die Schärfe der Trennung keinen Einfluss. Dafs nur Thorium durch das stickstoffwasserstoffsäure Kalium gefällt wird, erklärt sich aus seiner schwachen Basizität. Es ist die schwächste Base in der ganzen Gruppe der seltenen Erden mit alleiniger Ausnahme vielleicht von Cer in den Cerverbindungen, dessen höhere Oxydationsstufe aber in Gegenwart von Stickstoffwasserstoffsäure wahrscheinlich unbeständig ist.

Wir besitzen also in dem stickstoffwasserstoffsäuren Kalium ein Reagens, das sowohl zur qualitativen Entdeckung, als auch zur quantitativen Bestimmung des Thoriums allein oder in Gegenwart der anderen seltenen Erden mit Vorteil benutzt werden kann.

Soweit dem Verfasser bekannt geworden, ist dies die einzige der bisher vorgeschlagenen Methoden, durch welche eines dieser Elemente schnell und genau in einer einzigen Operation von seinen Begleitern getrennt werden kann.

Cornell University, Ithaka, N.-Y., August 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. September 1896.

Über die Bestimmung des Sauerstoffes in der Luft und in wässeriger Lösung.

Von

D. ALBERT KREIDER.¹

Mit 1 Figur im Text.

Obgleich es kaum zu erwarten ist, durch die Verbesserung der heute bekannten Bestimmungsweisen des Sauerstoffs in der Luft einen höheren Grad von Genauigkeit zu erzielen, so ist doch eine Auswahl zwischen verschiedenen Methoden immer wünschenswert, und ein Verfahren, das sich nicht vollständig auf die Methoden und den ganzen Apparat der gewöhnlichen Gasanalyse beschränkt, wird zweifellos oftmals sehr zweckmäfsig befunden werden.

Die sehr zufriedenstellenden Resultate, die ich erzielt,² als ich die Perchlorate dadurch bestimmte, dafs ich den aus ihnen freigemachten Sauerstoff in Gegenwart von Stickoxyd auf Jodwasserstoffsäure einwirken liefs, brachten mich auf den Gedanken, dieselbe Methode auch auf die Bestimmung des Sauerstoffs der Luft anzuwenden, wobei allerdings seine verhältnismäfsig geringe Menge und seine starke Verdünnung durch beigemischten Stickstoff von üblen Einflufs sein konnten. Nichtsdestoweniger bietet diese Methode beim Arbeiten mit dem im folgenden beschriebenen Apparate und unter Beobachtung der Handgriffe ein Mittel, sowohl den Sauerstoff in der Luft, als auch den in Wasser gelösten leicht und sicher mit einer für alle praktischen Zwecke genügenden Genauigkeit zu bestimmen.

Die Methode besteht einfach darin, dafs man ein gemessenes Volumen Luft bei Gegenwart von Stickoxyd durch starke Jodwasserstoffsäure leitet, die Säure mit Kaliumbikarbonat neutralisirt und

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

² Diese Zeitschr. 10, 277. Amer. Journ. Sc. [Sill.] 1, 287.

das frei Jod mit einer $\frac{1}{10}$ Normal-arsenigen Säure titriert. Aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter ist dann die Sauerstoffmenge leicht zu berechnen, oder mit Hilfe einiger einfacher, weiterhin beschriebener Kunstgriffe unter Auslassung aller Zwischenrechnungen der Prozentgehalt an Sauerstoff direkt aus dem verbrauchten Volumen der Arsenlösung abzulesen. — Das so ermittelte Volumen Sauerstoff ist natürlich das auf die Normale reduzierte und muß daher auf die Temperatur und Druckverhältnisse des Versuchstages umgerechnet werden. Besser ist es jedoch, das angewandte Luftvolumen auf die Normalbedingungen zu reduzieren, zumal durch LUNGE's ausgezeichnetes Verfahren¹ diese Reduktion ohne jede Berechnung unabhängig von Druck und Temperatur bewerkstelligt werden kann.

Für meine Zwecke arbeitete die folgende Anordnung von zwei Büretten ganz ausgezeichnet. Die eine, in 120 ccm eingeteilte Bürette enthielt über Quecksilber ein Volumen von feuchter Luft, welches unter den Normalbedingungen gerade 100 ccm Raum einnehmen würde. Dies Normalvolumen wurde sehr genau bestimmt. Durch ein T-Rohr war diese Normalbürette einerseits in Verbindung gesetzt mit der Bürette, in der das zu analysierende Luftvolumen abgemessen werden sollte, andererseits mit einem beweglichen Quecksilberreservoir. Beide Büretten waren fest in bewegliche, eiserne Halter eingeklemmt und ihre Nullmarken wurden genau ins Niveau gebracht. Sodann wurde in die Meßbürette ein etwas grösseres Luftvolumen, als erforderlich war,² eingesaugt und nun durch Heben des Quecksilberreservoirs die Luft in dem Normal-Rohr genau auf 100 ccm komprimiert, während aus der Meßbürette die überschüssige Luft herausgedrängt wurde. So erhielt man genau 100 ccm Luft unter Normal-Druck und -Temperatur. Um die Einstellung zu erleichtern, wurden zwei Stücke Holz so durch Schraubenquetschhähne an die Schlauchverbindung befestigt, daß durch Schliessen des einen Hahnes die Verbindung von Bürette und Quecksilberreservoir aufgehoben wurde, während durch das Zuschrauben des anderen das Quecksilber aus dem Schlauche hinausgedrängt wurde und so eine sichere und leichte Einstellung auf die Marke ermöglichte.

Der Apparat, in dem die Einwirkung des Sauerstoffs auf die

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* 1890, 139.

² An die Bürette war zu diesem Zwecke unten eine kleine Kugel angeblasen.

Jodwasserstoffsäure vor sich gehen sollte, bestand aus einer Kugelpipette von 300 ccm Inhalt, deren beide Enden kurz abgeschnitten und mit Glashähnen versehen waren. Das Rohr¹ des einen Hahnes muß lang genug sein, um bis auf den Boden eines Erlenmeyerkolbens von 500 ccm Inhalt zu reichen. Um die Luft vollständig aus dem Apparat zu vertreiben, kann man, um Zeit zu sparen, anstatt — wie bei der Perchloratbestimmung geschehen war — einen Kohlensäurestrom durchzuleiten, den Kolben zunächst mit Wasser füllen und dieses dann durch reine Kohlensäure² verdrängen. Darauf wird die Kugel schnell ausgepumpt, wie in meiner Arbeit über Perchlorate³ angegeben ist. — Die erforderlichen Mengen Kaliumjodid, Chlorwasserstoffsäure und Stickoxyd wurden in der genannten Reihenfolge in das Gefäß gebracht und darauf wurde das abgemessene Luftvolumen unter beständigem Schütteln — damit immer neue Jodwasserstoffsäure mit der Luft in Berührung kam — eingelassen. Das Schütteln wurde ein bis zwei Minuten bis zur Vollendung der Reaktion fortgesetzt und dann die saure Flüssigkeit mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbikarbonat versetzt. Die entwickelte Kohlensäure treibt die Flüssigkeit aus der Kugel in einen Kolben, der eine genügende Menge Bikarbonat enthält, um sicher alle angewendete Säure zu neutralisieren. Wenn das Ausfließen zu langsam erfolgt, so kann noch durch den anderen Hahn Bikarbonatlösung hinzugebracht und nach beendigter Neutralisation die Kugel ausgewaschen werden, ohne daß man (einen) Luftzutritt zu befürchten hätte.

Alles angewendete Wasser — sowohl zur Auflösung des Kaliumjodids als auch zur Ausfüllung der Verbindungsstücke — war frei von Sauerstoff. Es wurde folgendermaßen bereitet. Ein Kolben von 3 l Inhalt wurde mit destilliertem Wasser gefüllt und ein Drittel der Flüssigkeitsmenge fortgekocht; dann wurde er mit einem Gummistopfen, der mit zwei Glasröhren, wie bei einer Waschflasche, versehen war, verschlossen. Unter fortgesetztem Kochen wurde sodann durch die längere Röhre Kohlendioxyd eingeleitet, wodurch zusammen mit dem Dampf sicher aller Sauerstoff vertrieben wurde. Nach

¹ Zweckmäßig nimmt man die Weite der beiden Röhre zu 3 mm, weil dann für die verschiedenen Verbindungen alle Luft aus ihnen durch Wasser verdrängt werden kann.

² Die Bereitung derselben wird weiterhin beschrieben.

³ Diese Zeitschr. 10, 277.

der Entfernung der Flamme leitete ich noch bis zum Aufhören des Kochens Kohlensäure ein und verschloß sodann das Ableitungsrohr mittels eines Stück Gummischlauches und eines Schraubenquetschhahnes. Nach dem Abkühlen wurde der Kolben, der noch immer mit dem Kohlensäureapparat verbunden war, stark geschüttelt, um das Wasser mit dem Gas zu sättigen und dieses dann mit einer kleinen Pumpe¹ unter beträchtlichem Druck in denselben hineingepresst. Durch dieses Verfahren konnte das Wasser der Flasche entnommen werden, ohne daß Luft eintrat. Das Ausflußrohr wurde mit einem Gummischlauch mit Schraubenquetschhahn und einer langen, dünnen Spitze, die in die Röhre des Absorptionsapparates eingeführt werden konnte, versehen. Die so vorbereitete Flasche genügte für alle Bestimmungen und brauchte nur dann und wann, wenn grössere Wassermengen für die Bereitung der Kaliumjodidlösung gebraucht worden waren, neu mit Kohlensäure gefüllt zu werden.

Die angewandte Kaliumjodidlösung enthielt 1 g in 30 ccm; sie war enthalten in einer Flasche mit weiter Mündung, die wie eine Waschflasche hergerichtet und annähernd für je 30 ccm graduirt war, weil diese Flüssigkeitsmenge gewöhnlich gebraucht wurde. Das Salz wurde in die Flasche hineingewogen, diese sodann verschlossen und alle Luft durch einen Kohlensäurestrom vertrieben; nachdem die nötige Menge luftfreien Wassers eingesaugt war, stellte man die Verbindung mit dem Kohlensäureapparat wieder her. Man liefs das Gas dann noch einige Minuten hindurchstreichen, schloß das Abzugsrohr und pumpte unter Druck Kohlensäure ein. Da die KJ-Lösung beim Gebrauch von einem luftleeren Kolben aufgenommen wurde, so konnte man die Flasche entleeren, ohne ihren Inhalt der Luft auszusetzen.

Das Stickoxyd wurde sehr zweckmäfsig nach GOOCH's Methode durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Kupferkügelchen im KIPP'schen Apparat gewonnen. Wenn man eine mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure anwendet, so geht die Gasentwicklung ohne Anwendung von Hitze hinreichend schnell vorsich; aber das Stickoxyd ist mit den höheren Oxyden des Stickstoffes verunreinigt. Da man jedoch das Gas, welches man für die Sauerstoffbestimmung anwenden will, um seiner vollkommenen Reinheit sicher zu sein,

¹ Die Beschreibung derselben findet sich in einer der früheren Publikationen aus unserem Laboratorium.

jedenfalls eine angesäuerte Kaliumjodidlösung passieren lassen muß, so wird jede Spur eines beigemengten Oxyds sicher reduziert. Das vollkommen reine Stickoxyd erhielt ich dadurch, daß ich das aus dem KIPP'schen Apparat entströmende Gas zunächst durch eine Reihe GEISSLER'scher Kugeln mit angesäuerter Kaliumjodidlösung leitete und dann mit reiner Kaliumjodidlösung wusch. Theoretisch ist nur eine sehr geringe Stickoxydmenge nötig, um den Sauerstoff auf die Jodwasserstoffsäure einwirken zu lassen; jedoch geht die Reaktion, wenn zu wenig angewendet wurde, nur sehr langsam vor sich. Andererseits aber vermindert eine zu große Menge des Gases das Vakuum so sehr, daß die Einführung der Luft Schwierigkeiten macht.

Es war daher am KIPP'schen Apparat eine kleine Vorrichtung angebracht, um das angewendete Gas zu messen. Sie bestand in einem mit Wasser gefüllten Rohr, das annähernd in je 5 ccm eingeteilt war. In dieses Rohr stieg das dem KIPP'schen Apparat entströmende Gas auf und drängte das Wasser in eine darunter angebrachte Kugel. Wurde das Gas dann weitergeführt, so stieg das Wasser wieder zurück.

15 ccm Stickoxyd waren die für eine Analyse am besten geeignete Menge.

Die Kohlensäure wurde in einem KIPP'schen Apparat erzeugt, dessen Marmor und Säure vorher ausgekocht war und der etwas Kupferchlorür enthielt.

Um Spuren einer reduzierenden Substanz, die das Gas noch enthielt, zurückzuhalten, ließ man es zuerst eine Jodlösung passieren und wusch es sodann mit Kaliumjodid.

Für die Titration wurde eine $\frac{1}{10}$ Normal-arsenige Säure (4.95 g im Liter) angewendet. 1 ccm derselben entsprach 0.559846 ccm Sauerstoff bei 0° C. und 760 mm Druck, wenn das Gewicht eines Liters Sauerstoff unter diesen Umständen zu 1.42895 g angenommen wird. Ist das Volumen der angewendeten Luftmenge unter Normal-Druck und -Temperatur, wie es nach dem LUNGE'schen Verfahren erhalten wurde, 100 ccm, so giebt die folgende Tabelle, berechnet für das der verbrauchten Menge arseniger Säure äquivalente Sauerstoffvolumen, direkt die Prozente Sauerstoff, entsprechend der Ablesung an der Bürette. Die Korrektion für die Ablesung von hundertstel Kubikzentimetern der arsenigen Säurelösung ist für jedes Hundertstel gleich 0.005 zu setzen.

Verhältnis der arsenigen Säure zu Sauerstoff.

$\frac{n}{10} \text{As}_2\text{O}_3$ ccm	Äquivalente Menge O bei 0° und 760 mm ccm	Korrektion für 0.01 ccm $\frac{n}{10} \text{As}_2\text{O}_3$
37.0	20.714	0.005
37.1	20.770	
37.2	20.826	
37.3	20.882	
37.4	20.938	
37.5	20.994	
37.6	21.050	
37.7	21.106	
37.8	21.162	
37.9	21.218	
38.0	21.274	

Tabelle I.

No.	Vol. der Luft auf 0° und 760 mm reduziert ccm	Verbrauchte Menge $\frac{n}{10} \text{As}_2\text{O}_3$ ccm	Gefundenes Volum Sauerstoff bei 0° und 760 mm ccm	Prozente O in der Luft
1	91.18	34.06	19.07	20.91
2	91.73	34.47	19.30	21.04
3	90.84	34.25	19.17	21.11
4	90.60	34.20	19.16	21.13
5	86.06	32.55	18.22	21.17
6	85.96	32.40	18.14	21.10
7	86.49	32.53	18.21	21.06
8	87.85	33.00	18.47	21.03
9	44.17	16.60	9.29	21.04
10	44.11	16.70	9.35	21.19
11	44.54	16.80	9.41	21.12
12	100.00	37.44	20.96	20.96
13	100.00	37.54	21.01	21.01
14	100.00	37.50	20.99	20.99
15	100.00	37.57	21.03	21.03
16	100.00	37.47	20.97	20.97
17	100.00	37.50	20.99	20.99

Tabelle I giebt die Resultate einer Reihe von Bestimmungen. Nr. 1—11 inkl. wurden mit Luftmengen ausgeführt, die am 28. März über Wasser aufgefangen, in einer gewöhnlichen Gasbürette gemessen und auf Normal-Druck und -Temperatur reduziert waren.

Die übrigen Bestimmungen wurden mit Luft gemacht, die am 8. April aufgefangen war. Jedes Volumen war in dem beschriebenen Reduktionsapparat vorher gemessen.

Die blinden Bestimmungen zeigten, daß keine Korrekturen anzubringen seien; die Lösung war, wenn ausgekochtes Wasser zur Anwendung kam, nur schwach von Jod gefärbt und 1 Tropfen der arsenigen Säure entfärbte sie sofort. Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, sind die nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen nur auf 0,05 % zuverlässig; für alle praktischen Zwecke genügt dies vollkommen. Zum Vergleich wurden zwei Bestimmungen nach der Pyrogallolmethode gemacht und zwar mit der für die letzten Versuche angewendeten Luft. Die Resultate waren: 20.93 resp. 20.88 %. Während also die Pyrogallolmethode in HEMPEL's verbesserten Büretten weit größerer Genauigkeit fähig ist, giebt sie mit gewöhnlichen Büretten keine besseren Resultate als die beschriebene Methode.

Bestimmung des gelösten Sauerstoffs.

Nach dem beschriebenen Verfahren kann eine Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs mit Hilfe des beistehend abgebildeten Apparates innerhalb 10 Minuten ausgeführt werden. Dieser Apparat besteht aus einem kugelförmigen Gefäß von ca. 300 ccm Inhalt, das unten mit einem Glashahn mit langer Ausflussröhre versehen ist. An den Hals der Flasche ist die Ablesemarke *c* eingeätzt und unmittelbar darüber ist der Glashahn *e* angeschmolzen, wie die Figur zeigt. Oberhalb des Ansatzrohres *c* befindet sich eine Kugel *a* von ca. 30 ccm Inhalt, die oben durch den Glashahn *d* verschlossen werden kann. Der Inhalt des Apparates zwischen dem Hahne *b* und der Marke *c* war genau bestimmt. Um den in Wasser gelösten Sauerstoff zu bestimmen, verfährt man folgendermaßen: Die Flasche wird in der gezeichneten Stellung durch eine an einen beweglichen Träger befestigte Klammer gehalten. Der Hahn *b* wird geschlossen und sodann das Wasser durch *e* eingelassen, während die Luft durch *d* entweicht, bis das Niveau des Wassers¹ in *f* steht. Nachdem nun *d* geschlossen ist, wird durch



¹ Im Falle das zu prüfende Wasser nicht mit Luft gesättigt ist, muß das Gefäß zunächst mit Kohlensäure gefüllt werden.

Öffnen von *b* das Wasser bis *e* ausfließen gelassen und sodann dieser Hahn geschlossen. Der Stickoxydapparat wird nun mit *d* verbunden und nach dem Öffnen von *b* so lange Gas eingeleitet, bis der Wasserspiegel auf *c* einsteht; dann wird *d* geschlossen und der Stickoxydapparat abgenommen. Durch *e* werden 2 ccm starke Chlorwasserstoffsäure eingelassen, wobei durch *d* etwas Stickoxyd entweicht.¹ Ebenso wird die Kaliumjodidlösung² durch ein bis auf den Boden von *e* *h* reichendes Rohr in die Kugel eingeführt, wobei sie nur einen Moment mit der äußeren Luft in Berührung kommt. Das Rohr *e* *h* enthält ca. 3 ccm. Hierauf schließt man sämtliche Hähne, spült die Endröhren mit destilliertem Wasser aus und schüttelt die Flasche tüchtig durch. Wenn man den Apparat wieder aufgestellt hat, läßt man durch *e* eine Bikarbonatlösung ein, die sämtliches Stickoxyd durch *d* austreibt, da die Kugel *a* davon genügend aufnehmen kann, um alle angewandte Säure zu neutralisieren. Nach kurzer Zeit ist die schwere Bikarbonatlösung nach unten gesunken und hat alle Säure neutralisiert. Für einen Augenblick wird *d* und *e* geschlossen und *b* geöffnet, damit etwas Flüssigkeit in ein mit Bikarbonatlösung beschicktes Becherglas ausfließt, um der entwickelten Kohlensäure Raum zu geben. Dann wird die Kugel ausgewaschen und die Flüssigkeit mit arseniger Säure titriert. Das Ende der Reaktion kann durch Stärke bis auf einen Tropfen genau erkannt werden. Durch Hinzufügen eines Tropfens von $\frac{1}{10}$ Jodlösung, der die charakteristische Färbung hervorbrachte, wurde die Ablesung gewöhnlich kontrolliert.

Die Resultate einer Reihe von Bestimmungen sind in Tabelle II enthalten.

(Siehe Tabelle auf S. 426.)

Das Mittel dieser Bestimmungen ergibt als die Menge des in destilliertem Wasser bei 20° C. unter 760 mm Druck aufgelösten Sauerstoffs 6.022 ccm. Obgleich einige dieser Bestimmungen etwas abweichen, sind die Resultate im ganzen ziemlich gut übereinstimmend. — Im übrigen ist die Methode auch auf kohlensäurehaltiges Wasser anwendbar.

¹ Ein Tropfen Wasser in *d* verhindert den Luftzutritt.

² Diese war luftfrei und enthielt 1 g in 3 ccm. Aufbewahrt wurde sie in der oben beschriebenen Flasche unter CO₂.

Tabelle II.

Volum des angewandten Wassers ccm	Temperatur 0° C.	Verbrauchte Menge As_2O_3 ccm	Vol. des bei 760 mm in 1000 ccm Wasser aufgelösten Sauer- stoffes
314.63	20	3.42	6.04
314.63	20	3.45	6.09
314.63	20	3.40	6.00
314.63	20	3.41	6.02
314.63	20	3.43	6.05
314.63	20	3.10	6.00
314.63	20	3.36	5.93
314.63	20	3.40	6.00
314.63	20	3.40	6.00
314.63	20	3.50	6.18
314.63	20	3.38	5.96
314.63	20	3.40	6.00

The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. September 1896.

Über die Anwendung einiger organischer Säuren zur Bestimmung von Vanadin.

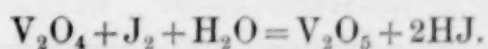
Von

PHILIP E. BROWNING und RICHARD J. GOODMAN.¹

In einer früheren Arbeit² hat der eine von uns eine Methode für die Bestimmung des Vanadins veröffentlicht, bei der Weinsäure angewendet wurde, um die Vanadinsäure zu Vanadintetroxyd zu reduzieren. Die Methode ist in kurzen Zügen die folgende:

Abgemessene Volumina einer AmmoniumvanadatLösung, deren Gehalt durch Verdampfen abgemessener Mengen und Wägen des Rückstandes bestimmt war, wurden mit Weinsäure im Überschuss gekocht, bis die auftretende tiefblaue Farbe die Reduktion der Vanadinsäure zu Vanadintetroxyd anzeigte. Nach dem Abkühlen wurde die saure Flüssigkeit schwach mit Natriumbikarbonat übersättigt, zu der alkalischen Lösung ein Überschuss einer titrierten Jodlösung hinzugefügt und dann ca. 1 Stunde stehen gelassen, bis keine weitere Entfärbung der Jodlösung eintrat.³ Das überschüssige Jod wurde mit einer titrierten Lösung von arseniger Säure zurückgenommen und schliesslich unter Stärkezusatz mit Jod auf blau zurücktitriert.

Die ganze angewendete Jodmenge, vermindert um den der arsenigen Säure entsprechenden Betrag, giebt die für die Oxydation von V_2O_4 zu V_2O_5 nötige Jodmenge, woraus nach der folgenden Gleichung das vorhandene Vanadin berechnet werden kann.



Die vorliegende Arbeit ist zum Teil eine Anwendung der beschriebenen Methode auf die Bestimmung von Vanadin in Gegenwart von Molybdän und Wolfram.

Der Gehalt der verwendeten AmmoniumvanadatLösung wurde durch Verdampfen gemessener Volumina und Glühen des Rückstandes unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure durch Wägung

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

² Diese Zeitschr. 7, 158.

³ Man nimmt die ganze Operation am besten in kleinen Erlenmeyerkolben, die mit paraffingetränkten Stopfen versehen sind, vor.

bestimmt. Das Mittel einiger gut übereinstimmender Versuche wurde als der Titer der Lösung angenommen. Unsere erste Versuchsreihe umfaßt Vanadinbestimmungen nach der beschriebenen Methode, dem natürlichen Ausgangspunkt für die weiteren Arbeiten. Die Resultate folgen in der Tabelle.

No.	Angewandte Menge V_2O_5 g	Gefundene V_2O_5 g	Fehler g	Angewandte Menge Weinsäure g
1	0.1621	0.1618	-0.0003	2
2	0.1620	0.1624	+0.0004	2
3	0.1614	0.1622	+0.0008	2
4	0.1619	0.1606	-0.0013	1
5	0.1604	0.1597	-0.0007	2
6	0.1618	0.1615	-0.0003	3
7	0.1298	0.1305	+0.0007	1
8	0.1294	0.1297	+0.0003	1
9	0.1618	0.1618	± 0.0000	2
10	0.2588	0.2575	-0.0013	3
11	0.2722	0.2726	+0.0004	2
12	0.3273	0.3269	-0.0004	2

Im Anschluß an diese Versuche behandelten wir eine Lösung von Natriumwolframat ebenso, wie vorher die Vanadatlösung. Wir fanden, daß durch das Kochen mit Weinsäure keine Reduktion der Wolframsäure stattfand; denn bei der Rücktitration mit arseniger Säure ergab sich, daß die verbrauchte Menge genau der zuerst zugesetzten Jodlösung äquivalent war, daß also kein Jodverbrauch stattgefunden hatte. Demgemäß wurde eine Reihe Bestimmungen von Vanadin in Gegenwart von Wolfram gemacht, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

No.	Angewandte V_2O_5 g	Gefundene V_2O_5 g	Fehler g	Natrium- wolframat g	Weinsäure g
1	0.1618	0.1615	-0.0003	1	3
2	0.1615	0.1606	-0.0009	1	3
3	0.1618	0.1624	+0.0006	1	3
4	0.1619	0.1624	+0.0005	1	3
5	0.1627	0.1623	-0.0004	1	3
6	0.1621	0.1624	+0.0003	1	4
7	0.2587	0.2574	-0.0013	1	4
8	0.2587	0.2589	-0.0002	1	4

Die erhaltenen Resultate zeigen, daß bei der Bestimmung von Vanadin in Gegenwart von Wolfram nach der beschriebenen Methode dies letztere Element in keiner Weise einen störenden Einfluß ausübt.

Bei dem Versuche jedoch, die Bestimmung in gleicher Weise in Gegenwart von Molybdän — als Ammonmolybdat anwesend — vorzunehmen, waren die Ergebnisse mit großen Fehlern behaftet; und einige allein mit Molybdän angestellte Versuche zeigten, daß die Molybdänsäure beim Kochen mit Weinsäure ziemlich stark reduziert wird. Die in der folgenden Tabelle enthaltenen Zahlen lassen dies erkennen. Bei den Versuchen 3, 4 und 5 wurden die Lösungen nicht mit der Weinsäure gekocht, sondern nur auf dem Wasserbade erwärmt, ohne daß dadurch jedoch die Reduktion des Molybdäns merklich vermindert wurde.

No.	Angewandte V_2O_5 g	Gefundene V_2O_5 g	Fehler g	Ammonium- molybdat g	Weinsäure g
1	0.1620	0.1790	+0.0170	1	2
2	0.1624	0.1619	-0.0005	1	2
3	0.1294	0.1416	+0.0253	1	2
4	0.1296	0.1361	+0.0065	1	2
5	0.1291	0.1312	+0.0021	1	2
6	0.1293	0.1324	+0.0031	1	2
7	0.1636	0.1760	+0.0124	1	2
8	0.1640	0.1724	+0.0084	1	2
9	0.1622	0.1624	+0.0002	1	3
10	0.1622	0.1632	+0.0010	1	3
11	0.1619	0.1879	+0.0260	1	3
12	0.1292	0.1360	+0.0068	1	3
13	0.1860	0.1917	+0.0057	1	3
14	0.3274	0.3733	+0.0459	1	4
15	0.2324	0.2383	+0.0059	1	4

In der nun folgenden Versuchsreihe wurde die Einwirkung der Weinsäure auf V_2O_5 in der Kälte untersucht. Es ergab sich, daß die Reduktion auch in diesem Falle vollständig war, wenn die Weinsäure in großem Überschuss vorhanden und in konz. Lösung längere Zeit einwirken konnte. Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Bestimmungen sind zur Bestätigung dieser Angaben ausgeführt.

No.	Angewandte V_2O_5 g	Gefundene V_2O_5 g	Fehler g	Zeit der Ein- wirkung in Tagen	Wein- säure g	Gesamt- volum ccm
1	0.1646	0.1649	+0.0003	1	4	25
2	0.1640	0.1606	-0.0034	1	4	65
3	0.1293	0.1264	-0.0029	2	3	55
4	0.1633	0.1628	-0.0005	2	4	65
5	0.1293	0.1288	-0.0005	3	2.5	50
6	0.1298	0.1299	+0.0001	3	2.5	50
7	0.1295	0.1279	-0.0016	3	3	55
8	0.1617	0.1597	-0.0020	4	2	70
9	0.1623	0.1622	-0.0001	4	3	80

Lösungen von Natriumwolframat und Ammoniummolybdat, die 1—4 Tage mit verschiedenen Mengen von Weinsäure standen, zeigten keine Spur von Reduktion der Metallsäuren.

Demzufolge wurde nun eine Reihe von Vanadinbestimmungen in Gegenwart von Molybdän und Wolfram ausgeführt, bei denen die Weinsäure in der Kälte 1—4 Tage¹ zur Einwirkung gelangte. Es mag hierbei bemerkt werden, daß die Resultate beim eintägigen Stehen mit 5 g Weinsäure meistens vollständig zufriedenstellend sind, und daß jedoch auch eine längere Einwirkung keine nachweisbare Reduktion der Molybdänsäure hervorruft.

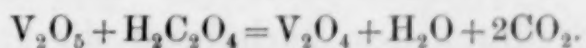
No.	Angew. V_2O_5 g	Gefund. V_2O_5 g	Fehler g	Ammon- molybdat g	Natrium- wolframat g	Zeit in Tagen	Gesamt- volumen ccm	Wein- säure g
1	0.1552	0.1558	+0.0006	—	—	1	25	5
2	0.1289	0.1301	+0.0012	—	—	1	25	5
3	0.2583	0.2587	+0.0004	—	—	1	50	5
4	0.1293	0.1299	+0.0006	1.0	—	1	25	6
5	0.2582	0.2591	+0.0009	1.0	—	1	50	6
6	0.2582	0.2588	+0.0006	1.0	—	1	50	5
7	0.1297	0.1308	+0.0011	1.0	—	1	25	5
8	0.1291	0.1289	-0.0002	—	1	1	25	6
9	0.2582	0.2568	-0.0014	—	1	1	50	5
10	0.1293	0.1299	+0.0006	1.0	1	1	25	8

¹ Einige dieser Versuche, bei denen die Weinsäure nach der Tabelle 1 Tag einwirkte, haben thatsächlich nur 15 Stunden, von 6 Uhr Nachmittags bis 9 Uhr Morgens, gedauert.

No.	Angew. V ₂ O ₅ g	Gefund. V ₂ O ₅ g	Fehler g	Ammon- molybdat g	Natrium- wolframat g	Zeit in Tagen	Gesamt- volumen cem	Wein- säure g
11	0.2582	0.2579	-0.0003	1.0	1.0	1	50	5
12	0.1550	0.1538	-0.0012	—	—	2	25	5
13	0.1556	0.1545	-0.0011	—	—	2	25	5
14	0.1289	0.1296	+0.0007	—	—	2	25	5
15	0.1549	0.1527	-0.0022	0.5	—	2	25	5
16	0.1553	0.1548	-0.0005	1.0	—	2	25	5
17	0.1556	0.1554	-0.0002	1.0	—	2	25	5
18	0.1293	0.1310	+0.0017	1.0	—	2	25	6
19	0.1295	0.1299	+0.0004	—	1.0	2	25	6
20	0.1293	0.1289	-0.0004	1.0	1.0	2	25	7
21	0.1293	0.1301	+0.0008	—	—	3	25	5
22	0.1289	0.1299	+0.0010	0.5	—	3	25	5
23	0.1293	0.1292	-0.0001	1.0	—	3	25	7
24	0.1556	0.1567	+0.0011	1.0	—	3	30	5
25	0.1291	0.1289	-0.0002	1.0	1.0	3	25	7
26	0.1550	0.1557	+0.0007	—	—	4	25	5
27	0.1554	0.1557	+0.0003	1.0	—	4	25	5
28	0.1556	0.1557	+0.0001	0.5	—	4	25	5

FRIEDHEIM und ROSENHEIM¹ haben gezeigt, daß Vanadinsäure durch Kochen mit Oxalsäure zu Vanadintetroxyd reduziert wird. Die Reduktion ist so vollständig, daß sie darauf eine Bestimmungsmethode für Vanadinsäure gegründet haben, die sogar in Gegenwart von Wolfram und Molybdän anwendbar ist, weil diese Metallsäuren durch Oxalsäure keine Reduktion erleiden. —

Die Oxalsäure wird hierbei oxydiert und eine bestimmte Menge Kohlensäure, gemäß der folgenden Gleichung entwickelt:



Diese Kohlensäure fangen die Verfasser in geeigneten Apparaten durch Kalilauge auf und bringen sie zur Wägung. Aus ihrem Gewicht wird dann die ursprünglich vorhandene Menge der Vanadinsäure berechnet.

Wir haben diese Methode dahin abgeändert, daß wir die nach dem Kochen mit Oxalsäure erhaltene Lösung mit einer titrierten Jodlösung genau so, wie wir es am Anfang dieser Arbeit bei der durch Weinsäure reduzierten Lösung beschrieben haben, behandelten.

¹ Diese Zeitschr. 1, 312.

Die in der folgenden Tabelle aufgezeichneten Resultate sind meistens vollkommen befriedigend und unsere Methode hat vor der von FRIEDHEIM und ROSENHEIM den Vorzug der größeren Einfachheit, da sie die Anwendung des Kaliapparates unnötig macht.

No.	Angewandte V_2O_5 g	Gefundene V_2O_5 g	Fehler g	Oxalsäure g	Ammon- molybdat g	Natrium- wolframat g
1	0.1806	0.1803	-0.0003	1		
2	0.1950	0.1955	+0.0005	1		
3	0.1959	0.1955	-0.0004	1		
4	0.1950	0.1959	+0.0009	1		
5	0.1954	0.1977	+0.0023	1		
6	0.1956	0.1960	+0.0004	1		
7	0.1956	0.1964	+0.0008	1		
8	0.1956	0.1957	+0.0001	1		
9	0.3900	0.3899	-0.0001	2		
10	0.3897	0.3917	+0.0020	2		
11	0.3903	0.3905	+0.0002	2		
12	0.1954	0.1959	+0.0005	2	1	
13	0.1957	0.1960	+0.0003	2	1	
14	0.1954	0.1961	+0.0007	2	1	
15	0.1806	0.1818	+0.0012	3	—	
16	0.1807	0.1827	+0.0020	3	—	
17	0.1809	0.1803	-0.0006	3	1	
18	0.1956	0.1961	+0.0005	3	—	1
19	0.3611	0.3617	+0.0006	5	—	—
20	0.3616	0.3626	+0.0010	5	1	—

Da sich die Anwendung von Wein- und Oxalsäure für die Bestimmung von Vanadinsäure bewährt hatte, so verstand es sich von selbst, auch die Citronensäure in derselben Weise zu benutzen, um das Studium des Verhaltens dieser Klasse von organischen Säuren gegen Vanadinsäure abzuschließen. Die Reduktion erfolgt auch in diesem Falle leicht und schnell; die Oxydation durch Jod dagegen geht langsamer als in Gegenwart der Alkali-oxalate und -tartrate vor sich. Bei der Anwendung von Oxalsäure genügt zu ihrer Vollendung eine Viertelstunde; die Gegenwart des Tartrats erfordert etwa 30—40 Minuten zur Entfärbung der Jodlösung, während beim Citrat eine volle Stunde hierzu nötig ist.

Ein großer Überschuss von Oxal- oder Weinsäure scheint die Resultate nicht zu beeinflussen; hingegen ist es ratsam, zu große Mengen von Citronensäure zu vermeiden, da hierdurch die Resultate

leicht zu hoch ausfallen. Es muß noch bemerkt werden, daß bei den folgenden Versuchen nie mehr als 1—2 g Citronensäure angewendet wurden, außer in dem Falle, wo Ammoniummolybdat oder Natriumtartrat anwesend war, weil ein Teil der Basen sich mit der freien Säure verband.

No.	Angewendete V_2O_5 g	Gefundene V_2O_5 g	Fehler g	Citronen- säure g	Ammon- molybdat g	Natrium- wolframat g
1	0.1956	0.1956	± 0.0000	1		
2	0.3905	0.3921	$+0.0016$	2		
3	0.1960	0.1960	± 0.0000	1		
4	0.1953	0.1960	$+0.0007$	1		
5	0.2088	0.2082	-0.0006	2		
6	0.2100	0.2098	-0.0002	2		
7	0.2092	0.2107	$+0.0015$	1		
8	0.2092	0.2107	$+0.0015$	2		
9	0.2096	0.2082	-0.0014	2	0.5	
10	0.2099	0.2116	$+0.0017$	3	0.5	—
11	0.2005	0.2101	$+0.0006$	2	—	0.5
12	0.2099	0.2095	-0.0004	3	—	0.5

Nach den obigen Ausführungen gestaltet sich demnach die Bestimmung der Vanadinsäure unter Anwendung von Oxal-, Wein- oder Citronensäure mit kurzen Worten folgendermaßen: Zu der Lösung des Vanadats, die Molybdän und Wolfram enthalten kann, wird für jedes zehntel Gramm der zu untersuchenden Substanz annähernd 1 g der Säure hinzugefügt. Die Lösung wird zum Kochen erhitzt — ausgenommen, wenn bei Gegenwart von Molybdänsäure zur Reduktion Weinsäure verwendet wurde, in welchem Falle sie in der Kälte 15—20 Stunden stehen gelassen wird. Zu der erkalteten Flüssigkeit werden für jedes Gramm der angewendeten Säure 5 g Kaliumbikarbonat und sodann ein kleiner Überschuss von Jodlösung hinzugefügt. Das Gemisch bleibt stehen, bis keine weitere Entfärbung des Jods mehr wahrnehmbar ist. Das überschüssige Jod wird mit arseniger Säure zerstört, Stärke hinzugefügt und mit Jod auf blau zurücktitriert. Die Gesamtjodmenge, vermindert um das der arsenigen Säure entsprechende Äquivalent, gestattet die Berechnung des ursprünglich vorhandenen Vanadins.

Wir haben es vorteilhaft gefunden, zuerst, wenn es sich um die

Bestimmung einer unbekannten Vanadatlösung handelt, eine annähernde Bestimmung zu machen, um hieraus die Mengen der für die folgenden Versuche nötigen Säure- und Jodmengen zu ermitteln.

Jedoch haben wir auch bei manchen Bestimmungen einen grossen Überschufs von Säure und von Jod verwendet, ohne einen besonders ungünstigen Einfluss auf die Resultate wahrzunehmen. Immerhin scheinen unter diesen Umständen die Werte etwas zu hoch auszufallen, was sich bei Befolgung aller angegebenen Vorschriften vollständig vermeiden lässt.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. September 1896.

Eine Methode zur Trennung des Aluminiums vom Eisen.

Von

F. A. GOOCH und F. S. HAVENS.¹

Die bisher bekannten Methoden zur Trennung des Aluminiums vom Eisen, wie z. B. die Behandlung der gemischten Oxyde mit gelöstem oder schmelzendem Ätznatron oder Ätzkali; die Reduktion des Eisenoxydes durch Erhitzen im Wasserstoffstrom und die nachherige Auflösung des Metalls in Salzsäure; Kochen der fast neutralen Salzlösung mit Natriumthiosulfat, mit oder ohne Zusatz von Natriumphosphat; Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon in ammoniakalischer Citrat- oder Tartratlösung, besitzen nicht den erforderlichen Grad von Einfachheit, Schnelligkeit und Genauigkeit. — Wir hielten es daher nicht für überflüssig, ein neues Verfahren auszuarbeiten, das die Trennung der genannten Metalle in kurzer Zeit einfach und sicher auszuführen gestattet.

Bekanntlich wird das wasserhaltige Aluminiumchlorid, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nur sehr wenig² von starker Salzsäure gelöst, während Eisenchlorid außerordentlich leicht von dieser Säure aufgenommen wird. — Auf dies verschiedene Verhalten der beiden Chloride gründeten wir die folgende Trennungsmethode.

Zunächst konnte offenbar das rohe Aluminiumchlorid von jeder Spur Eisen dadurch befreit werden, daß man es in möglichst wenig Wasser löste, die abgekühlte Lösung mit Salzsäuregas sättigt, auf Asbest im Filtriertiegel oder Conus absaugte und das krystallinische Pulver mit stärkster Chlorwasserstoffsäure auswusch. In dem so dargestellten Aluminiumchlorid liefs sich nach dem Auflösen in Wasser mit Rhodankalium absolut keine Spur von Eisen nachweisen. Um nun zu ermitteln, wieviel Aluminiumchlorid bei dieser Arbeitsweise gelöst bleibt, wurde reines Aluminiumchlorid in sehr wenig Wasser gelöst, die mit konz. Salzsäure versetzte Lösung unter

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

² GLADYSZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 16, 447.

Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt, durch Asbest filtriert, im Filtrat das Aluminium durch Ammoniak gefällt und die gegläute Thonerde sodann zur Wägung gebracht. 10 ccm des Filtrats ergaben bei zwei Bestimmungen 0.0022 und 0.0024 g Thonerde, was im Mittel 23 Teilen Oxyd oder 109 Teilen Chlorid in 100 000 Teilen starker Salzsäure entspricht. Dieser Grad der Löslichkeit, der dort, wo es sich um die Darstellung eisenfreien Aluminiumchlorids handelt, gar nicht in Betracht kommt, läßt eine quantitative Trennung des Eisens vom Aluminium nicht zu. Wir haben jedoch gefunden, daß Mischungen von wasserfreiem Äther mit konz. Salzsäure als gute Lösungsmittel für Eisenchlorid verwendbar sind, während das Aluminiumchlorid fast vollkommen in einer bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäuregas gesättigten Mischung gleicher Teile konz. Salzsäure und wasserfreien Äthers unlöslich ist. Als wir 0.1 g Aluminiumchlorid, in 2 ccm Wasser gelöst, mit 50 ccm dieser bei 15° mit Salzsäuregas gesättigten Mischung behandelten, gingen 0.0004 g in Lösung, wie sich aus dem Abdampfrückstand der filtrierten Flüssigkeit in zwei Versuchen ergab. Die Maximallöslichkeit des Aluminiumchlorids in der Mischung gleicher Volumina wasserfreien Äthers und konz. Salzsäure ergibt sich hieraus zu 1 Teil Aluminiumoxyd, entsprechend annähernd 5 Teilen Chlorid, in 125 000 Teilen des Salzsäure-Äthergemisches.

Reine konz. Salzsäure mischt sich vollständig mit ihrem gleichen Volumen wasserfreien Äthers; merkwürdigerweise jedoch verursacht eine Auflösung einer größeren Menge von Eisenchlorid in starker Salzsäure, die man dieser Mischung zusetzte, die Abscheidung einer grünen öligen Schicht von ätherischem Eisenchlorid. Durch eine größere Menge von Salzsäure wird eine Vereinigung der beiden Schichten nicht hervorgerufen, wohl aber kann dieselbe durch Hinzufügen von Äther erzielt werden. Das Eisenchlorid scheint dem Gemenge von Salzsäure und Äther einen Teil des letzteren zu entziehen, um sich selbst darin aufzulösen und diese Lösung ist dann mit dem Zurückbleibenden erst dann wieder vollkommen mischbar, wenn ein Überschufs von Äther hinzugefügt wird. Hieraus folgt, wie durch unsere Versuche bestätigt wird, daß für die Trennung kleiner Eisenmengen von Aluminium zwar ein Gemisch gleicher Volumina Äther und konz. Salzsäure wohl geeignet ist, während die Anwesenheit größerer Eisenmengen einen dementsprechenden größeren Ätherzusatz erfordert, um die Bildung der zwei Flüssigkeitsschichten zu verhindern.

Besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, das Aluminiumchlorid, das zur Prüfung der beschriebenen Trennungsmethode diente, zu reinigen. Das sogenannte „reine“ Chlorid des Handels wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit einer grossen Menge Salzsäure behandelt. Das so erhaltene Aluminiumchlorid war nun zwar eisenfrei, aber es enthielt noch nachweisliche Mengen von Alkalichloriden. Es wurde daher in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt, die ausgefällte Thonerde ausgewaschen und sodann wieder in halbverdünnter heisser Salzsäure gelöst. Aus der erkalteten Lösung wurde nun durch Einleiten von Salzsäuregas reines Aluminiumchlorid gefällt.

Das so gewonnene Präparat wurde in Wasser gelöst und der Gehalt dieser Lösung durch Füllen abgemessener Volumina mit Ammoniak und Wägen der erhaltenen Thonerde festgestellt.

Bei den in Tabelle I zusammengestellten Versuchen waren abgemessene Volumina dieser Lösung mit Salzsäure und Äther behandelt worden. Das Gelingen der ganzen Operation hängt hauptsächlich davon ab, daß man schliesslich ein Gemisch von der stärksten wässerigen Salzsäure mit einem gleichen Volumen wasserfreien Äthers, bei 15° C. mit Salzsäuregas gesättigt, erhält. Man erreicht dies am besten dadurch, daß man die Aluminiumchloridlösung mit konz. Salzsäure versetzt, bis das ganze Volumen 15—25 ccm beträgt, diese Mischung mit Salzsäuregas sättigt, unter möglichster Kühlung mit fließendem Wasser ein gleiches Volumen Äther hinzufügt und schliesslich das Ganze bis zur vollständigen Sättigung noch einmal mit Salzsäuregas behandelt.

Der so erhaltene krystallinische Niederschlag wurde im Filtriertiegel gesammelt und mit der beschriebenen Äther-Salzsäuremischung ausgewaschen. Sodann wurde er entweder nach sorgfältigem Trocknen bei 150° C. geglüht und direkt zur Wägung gebracht, oder aber er wurde wieder in Wasser gelöst und wie gewöhnlich mit Ammoniak gefällt.

Bei den Versuchen 1—4 der folgenden Tabelle wurde das Chlorid direkt geglüht; bei No. 5 wurde das Erhitzen sehr sorgfältig in überhitztem Dampf vorgenommen, während bei No. 6—10 das Chlorid wieder aufgelöst, Aluminium als Hydroxyd gefällt und als Oxyd zur Wägung gebracht wurde.

Tabelle I.

No.	Angewandtes Al_2O_3 (in Form der AlCl_3 - Lösung)	Gefundenes Al_2O_3	Endvolumen	Fehler
	g	g	ccm	g
1	0.0761	0.0746	50	-0.0015
2	0.0761	0.0745	50	-0.0016
3	0.0761	0.0741	50	-0.0020
4	0.0761	0.0734	50	-0.0027
5	0.0761	0.0756	50	-0.0005
6	0.0157	0.0149	45	-0.0008
7	0.0157	0.0147	40	-0.0010
8	0.0157	0.0144	45	-0.0013
9	0.0480	0.0481	30	+0.0001
10	0.0960	0.0957	30	-0.0003

Die Versuche, bei denen das Chlorid nach dem Wiederauflösen in gewöhnlicher Weise als Hydroxyd gefällt wurde, zeigen einen durchschnittlichen Verlust von 0.0006 g. Das einzige Experiment, bei dem die Erhitzung im Dampfstrom stattfand, gab denselben Fehler von 0.0005 g, während der Verlust bei den direkt geblühten Proben bis auf 0.0020 ansteigt. Bei den ersteren liegen die Differenzen innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen; das direkte Erhitzen jedoch verursacht einen Fehler, der entweder auf mechanische Verluste — infolge der starken Salzsäure- und Wasserentwicklung, die ein Verspritzen der Substanz verursacht, oder auf eine — wenn auch geringe — Verflüchtigung des Aluminiums zurückzuführen ist, das trotz der zersetzenden Wirkung des Wassers noch geringe Mengen Chlor zurückhalten kann. Es lag daher die Vermutung nahe, daß eine auf das Aluminiumchlorid gebrachte Schicht eines leicht flüchtigen Oxydationsmittels diese beiden möglichen Fehlerquellen aufheben würde, indem sie im ersten Falle das Herausschleudern von Substanz verhinderte, im zweiten aber die vollständige Überführung des Aluminiumchlorids in das Oxyd bewirkte.

Wir bedienten uns hierzu eines reinen, sich vollständig ohne Rückstand verflüchtigenden Quecksilberoxyds, das wir in dünner Schicht vor dem Verglühen auf das Aluminiumchlorid brachten. Das letztere wurde wie gewöhnlich im Filtriertiegel gesammelt und eine halbe Stunde lang bei 150°C . getrocknet, sodann wurde es mit ca. 1 g Quecksilberoxyd bedeckt, langsam und sorgfältig unter einem guten Abzuge erhitzt und schließlic auf dem Gebläse geblüht.

Die Resultate sind folgende:

Tabelle II.

No.	Angewandtes Al_2O_3 (als Chlorid in Lösung) g	Gefundenes Al_2O_3 g	Endvolumen ccm	Fehler g
1	0.0761	0.0758	25	-0.0003
2	0.0761	0.0754	25	-0.0007
3	0.0761	0.0751	25	-0.0010

Die Fällung des krystallinischen, wasserhaltigen Aluminiumchlorids aus Lösungen des reinen Salzes durch wässrige Salzsäure und vollkommen mit Salzsäuregas gesättigten Äther in der Kälte ist hiernach offenbar gut ausführbar und vollständig. Die Verwandlung des Chlorids ferner in das zur Wägung geeignete Oxyd erfolgt am sichersten entweder durch langsames Erhitzen unter einer Schicht von Quecksilberoxyd oder nach dem Wiederauflösen in Wasser wie gewöhnlich durch Fällen mit Ammoniak.

Die Ausfällung des reinen Aluminiumchlorids aus Lösungen, die daneben Eisenchlorid enthalten, macht hiernach keine Schwierigkeit, wenn man nur dafür sorgt, daß ein genügender Überschuss von Äther vorhanden ist.

Die Resultate der experimentellen Prüfung folgen in Tabelle III.

Es wurden abgemessene Volumina der Aluminiumchloridlösung in einer Platinschale fast zur Trockne verdampft und eine Lösung von Eisenchlorid, die etwa 0.15 g Oxyd entsprach, in wenig Wasser hinzugefügt; hierzu wurden 15 ccm einer Mischung gleicher Teile starker Salzsäure und Äther gebracht und das Ganze unter möglichster Kühlung des Gefäßes durch Wasser mit Salzsäuregas bei 15° C. gesättigt. Sodann wurden noch 5 ccm Äther hinzugegeben, um eine vollständige Mischung herbeizuführen und noch einmal Salzsäuregas eingeleitet. Das Aluminiumchlorid wurde auf Asbest im Filtriertiegel gesammelt, mit einer durch Salzsäuregas vollkommen gesättigten Mischung von Äther und Salzsäure ausgewaschen, eine halbe Stunde bei 150° C. getrocknet und mit 1 g Quecksilberoxyd zunächst langsam erhitzt und schließlic auf dem Gebläse ge-
glüht.

Tabelle III.

No.	Angewandtes Al_2O_3 (als Chlorid in Lösung) g	Gefund. Al_2O_3 nach Erhitzen mit HgO g	Fe_2O_3 (als Chlorid vorhanden) g	Endvolumen ccm	Fehler g
1	0.0761	0.0757	0.15	25—30	—0.0004
2	0.0761	0.0756	0.15	25—30	—0.0005
3	0.0761	0.0755	0.15	25—30	—0.0006
4	0.0761	0.0755	0.15	25—30	—0.0006

Die Resultate zeigen eine sehr befriedigende Fehlergrenze.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. September 1896.

Über die Alaune des Vanadinsesquioxys.

Von

A. PICCINI.¹

II. Teil. (Schluss.)²

Vanadinkaliumalaun, $V_2O_3 \cdot 3SO_3 + K_2O \cdot SO_3 + 24H_2O$.

Es wird in einer analogen Weise wie die Rubidium- und Cäsiumalaune dargestellt: es genügt, die Sulfate dieser Metalle mit dem Kaliumsulfat zu versetzen. Herr Dr. BARTALINI, welcher die Freundlichkeit hatte, die Krystalle zu untersuchen, beschreibt sie wie folgt:

„Krystallsystem: Regulär, Pyritoedrische pentagonale Hemiedrie (30. Klasse) oder Dyakisdodekaëdrische Klasse des kubischen Systems.

Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{111\}$, $\pi\{210\}$?

Durchsichtige, grünlich-violette Krystalle, von 1—10 mm Durchmesser; äußerst leicht schmelzbar, so daß manche oft während der Messung schmolzen. Die Flächen waren alle wenig eben und wenig glänzend, so daß die Messungen nur annähernd genau sind. Vorherrschende Form $\{100\}$, die Form $\pi\{210\}$ wurde nur einmal an einem nicht meßbaren Krystall beobachtet.

Winkel:	Beobachtet:		n	Berechnet:
	Grenze:	Mittel:		
$\{100\}:\{001\}$	$89^\circ 10' - 90^\circ 37'$	$89^\circ 50\frac{1}{2}'$	6	$90^\circ 0'$
$\{111\}:\{1\bar{1}1\}$	—	$70^\circ 22'$	1	$70^\circ 32'$
$\{100\}:\{111\}$	$53^\circ 29' - 54^\circ 41'$	$54^\circ 12'$	4	$54^\circ 45'$

Keine Spaltbarkeit, muscheliger Bruch, Glasglanz; durch die Fläche $\{100\}$ zeigen sich die Krystalle vollkommen isotrop. Es war nicht möglich, den Brechungsindex zu bestimmen.“

¹ Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

² Diese Zeitschr. 11, 106.

Das Alaun ist im Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert nur bei niedriger Temperatur (0° — 10°) aus der dicken syrupösen Flüssigkeit, welche manchmal zu einer teigartigen, grünen, glänzenden Masse erstarrt, worin man hier und da kleine violette Krystalle sieht. Diese schmelzen in ihrem Wasser bei ca. 20° zu einer grünen Flüssigkeit; ihr Pulver ist violett und wird grünlichgelb, wenn es alles Wasser verloren hat. Die Krystalle verändern sich sehr langsam an der freien Luft, wenn nur die Temperatur niedrig genug ist; über Schwefelsäure verlieren sie nach und nach einen Teil des Wassers, bei 100° während 12 Stunden verlieren sie etwa 35% davon und werden bei 230° wasserfrei. Die verdünnten Lösungen dieses Alauns sind gelb, die konzentrierteren braungelb und die äußerst konzentrierten grün.

Die Bestimmungen des Vanadiums und des Wassers wurden wie bei den anderen Alaunen ausgeführt; jene des Kaliums, indem man zuerst das Vanadinsesquioxid durch Bariumkarbonat trennte. Zu diesem Zwecke digerierte man die Alaunlösung mit einem kleinen Überschuss von gut gewaschenem und in Wasser geschlämmtem Bariumkarbonat; man schüttelte von Zeit zu Zeit, filtrierte nach einer Weile die Flüssigkeit und wusch endlich den Niederschlag aus. Das Filtrat wird dann zur Trockene verdampft, der Rückstand mit gekochtem Wasser (CO_2 -frei) behandelt und durch Filtration von einer kleinen Menge Bariumkarbonat befreit. Die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit und die Waschwässer wurden eingedampft und wie gewöhnlich das Gewicht des Kaliumsulfats bestimmt.

Das mehr oder weniger oxydierte Vanadinsesquioxid, welches mit dem Bariumsulfat zurückgeblieben war, wurde mit Schwefelsäure ausgezogen und mit Kaliumpermanganat zu Vanadinsäure oxydiert; die rosarote Flüssigkeit dann mit schwefliger Säure vollständig reduziert, der Überschuss der letzteren durch Erhitzen verjagt und das so gebildete Vanadinbioxyd endlich mit $\frac{1}{10}$ norm.-Kaliumpermanganat bestimmt.

Es sind sehr wenige Methoden zur Trennung des Vanadiums von den Alkalien vorgeschlagen worden; diese von mir ausgeführte scheint die genauere zu sein und verdient studiert zu werden.

I. 0.9814 g Substanz entfärbten a) 39.4 ccm $\frac{1}{10}$ -norm.-Kaliumpermanganatlösung und nach der Reduktion mit schwefliger Säure b) 19.9 ccm.

II. 0.7990 g Substanz entfärbten a) 31.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm.-Kaliumpermanganatlösung und nach der Reduktion mit schwefliger Säure b) 16.0 ccm.

III. 0.8625 g Substanz gaben 0.1501 g Kaliumsulfat und soviel Vanadiumbioxyd nur 17.1 cem $\frac{1}{10}$ -norm.-Kaliumpermanganatlösung zu entfärben.

IV. 1.0850 g Substanz verloren bei 230° 0.4660 g.

			I.	II.	III.	IV.
V ₂ O ₃	150	15.06	a) 15.05 — b) 15.20	a) 14.92 — b) 15.01	14.86	—
4SO ₃	320	32.13	—	—	—	—
K ₂ O	94	9.44	—	—	9.40	—
24H ₂ O	432	43.37	—	—	—	42.95
	996	100.00				

Vanadinthalliumalaun, $V_2O_5 \cdot 3SO_3 + Tl_2O \cdot SO_3 + 24H_2O$.

Eine bestimmte Quantität Vanadinsäureanhydrid wurde mit Wasser, welches Schwefelsäure im Verhältnis $V:SO_3$ enthielt, behandelt, auf dem Wasserbade erwärmt und durch Schwefligsäureanhydrid in Lösung gebracht. Nach dem Verjagen des Überschusses des letzteren wurde die blaue Lösung abfiltriert und mit dem negativen Pol eines Elementes reduziert. Zu der grün gewordenen Flüssigkeit fügte man jetzt eine konzentrierte, kochende Thalliumsulfatlösung (soviel, daß man das Verhältnis $Tl:V$ erhielt) hinzu, filtrierte dann in der Wärme und ließ die Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure eindampfen. Man erhielt so Krystalle, welche Herr Dr. BARTALINI folgendermaßen beschreibt.

Krystallsystem: Regulär, pentagonal-hemiëdrisch (30. Klasse) oder Dyakisdodekaëdrische Klasse des kubischen Systems:

Beobachtete Formen: $\{111\}$, $\{100\}$, $\pi\{210\}$.

Durchsichtige, stark rot-violette Krystalle, von 1—10 mm Durchmesser. Tafelförmig nach $\{111\}$; die Fläche $\{111\}$, auf welcher sie gewachsen sind, ist immer treppenförmig vertieft. Die anderen Flächen des $\{111\}$ sind gleich wie jene von $\{100\}$ entwickelt; die vom $\pi\{210\}$ sind immer sehr klein. $\{111\}$ giebt nur selten ein einziges Bild, während $\{100\}$ und $\{210\}$ fast immer ein einziges und reines Bild geben.

Winkel:	Beobachtet:		n	Berechnet:
	Grenze:	Mittel:		
$\{100\}:\{001\}$	$89^\circ 57' - 90^\circ 5'$	$90^\circ 1'$	12	$90^\circ 0'$
$\{111\}:\{111\}$	$70^\circ 21.5' - 70^\circ 37'$	$70^\circ 27'$	9	$70^\circ 32'$
$\{100\}:\{210\}$	$26^\circ 27' - 26.44'$	$26^\circ 35'$	10	$26^\circ 34'$

Keine Spaltbarkeit, muscheliger Bruch, Glasglanz. Die zu $\{111\}$ parallelen Platten sind isotrop.

Dieses Alaun ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht dagegen in warmem. Seine Lösungen sind je nach der Konzentration grün, gelblich-grün, gelb. Die Krystalle geben ein violettes Pulver und verändern sich langsam an der Luft; bei gewöhnlicher Temperatur verlieren sie auf Schwefelsäure allmählich einen Teil des Wassers, und während fünfstündigem Verweilen im Wasserdampfschrank hatten sie 26.7% Wasser verloren. Bei 230° werden sie wasserfrei, indem sie einen gelb-grünen Rückstand hinterlassen, welcher dem unter denselben Umständen von dem Cäsiumalaun zurückgelassenen sehr ähnelt.

Die Wasserbestimmung wurde wie gewöhnlich ausgeführt. Das Thalliumoxyd wurde vom Vanadinsesquioxid durch Bariumkarbonat getrennt.

I. 1.4468 g Substanz verloren bei 230° 0.4693 g.

II. 1.4054 g Substanz gaben 0.5171 g Thallosulfat und sowie Vanadinbioxyd durch 21 ccm $\frac{1}{10}$ -norm.-Kaliumpermanganatlösung reduziert wurden.

			I.	II.
V_2O_3	150	11.31	—	11.26
$4SO_3$	320	24.14	—	—
Tl_2O	424	31.97	—	30.95
$24H_2O$	432	32.58	32.43	—
	1326	100.00		

Vanadinnatriumalaun, $V_2O_3 \cdot 3SO_3 + Na_2O \cdot SO_3 + 24H_2O$.

Es wird auf dieselbe Weise dargestellt, wie das Kaliumsalz, nur wendet man das Natriumsulfat statt des Kaliumsulfats an. Die durch die elektrolytische Reduktion erhaltene grüne Flüssigkeit wird im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, aber daraus scheidet sich, auch bei den niedrigsten Wintertemperaturen unserer Laboratorien, gar nichts aus. Hält man diesen Sirup lange Zeit bei 0°, so giebt er oktaëdrische, mit den Kubusflächen modifizierte Krystalle, welche, aus der Mutterlauge herausgenommen, sogleich schmelzen, wenn die äußere Temperatur nicht sehr niedrig ist; auf Fließpapier gebracht, geben sie eine grüne Flüssigkeit, welche sofort aufgesogen wird, während in der Mitte ein weißes oder kaum grünes Pulver zurückbleibt (Natriumsulfat). Um analysenreine Krystalle zu erhalten, muß man sie von der Mutterlauge befreien, indem man sie zwischen Fließpapier in einem vollständig trockenen und mit einer Mischung von Schnee und Kochsalz ab-

gekühlten Behälter abpresst. Nach zwei- bis dreimaligem Wechsel des Papiers füllt man die Krystalle in kleine verschließbare Glasröhrchen und wägt damit die erhaltene Flüssigkeit. Die Krystalle sind schon bei einer Temperatur von $+9^{\circ}$ in ihrem Krystallwasser geschmolzen.

1.3967 g Substanz entfärbten 57 ccm $\frac{1}{10}$ -norm.-Kaliumpermanganatlösung.

Gefunden:		Berechnet für $V_2O_5 \cdot 3SO_3 + Na_2O + 24H_2O$:
V_2O_5	15.30	15.56

Da für viele Reihen von Alaunen das spezifische Gewicht und die Löslichkeit im Wasser bekannt ist, so habe ich für angemessen gefunden, auch für die von mir beschriebene Reihe diese beiden Konstanten zu bestimmen. Es wäre, meinem Erachten nach, interessant gewesen, einerseits das spezifische Gewicht des hydrierten Alauns und andererseits jenes des wasserfreien zu bestimmen, um somit beurteilen zu können, ob das Farbwechseln von einer Änderung des Molekularvolums des schwefelsauren Vanadinsesquioxids begleitet ist und wie groß dieselbe sei. Aber in meinem Falle waren die Schwierigkeiten sehr groß und aus vielen Gründen (vor allem der leichten Oxydierbarkeit der Verbindungen wegen) hätte ich jene Genauigkeit nicht erreichen können, welche bei diesen Bestimmungen erforderlich ist, ohne die Anwendung von solchen Mitteln, über welche ich nicht verfügen kann. Ich mußte deshalb auf die genauen Bestimmungen verzichten und mich mit einer annähernden Genauigkeit der spezifischen Gewichte der Alaune begnügen. Sie wurden also nach der gewöhnlichen pyknometrischen Methode ausgeführt und diente als Flüssigkeit gereinigtes Benzol. Die Versuchstemperatur betrug 20° , die erhaltenen Resultate wurden dann durch Rechnung auf Wasser von 4° bezogen.

Auch für die Löslichkeit habe ich mich mit annähernden Zahlen begnügen müssen. Zu diesem Zwecke digerierte ich einen Überschufs des pulverisierten Salzes während mehrerer Stunden bei 10° in einem geschlossenen Gefäße mit Wasser und bestimmte dann in einem abgemessenen Volumen der Lösung mittels Kaliumpermanganat das Vanadiumsesquioxyd. Daraus kann man dann leicht durch Berechnung jenes des gelösten Alauns bestimmen. Nur für das Thalliumalaun wurde ein bestimmtes Volumen der Lösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockene gebracht und dann nach dem Erhitzen auf 230° bis zur Konstanz das Gewicht des Rückstandes bestimmte.

	Spez. Gew. 4°/20°	Löslichkeit bei 10° in 100 Teilen	
		Lösung	Wasser
Vanadincäsiummalaun	2.033	0.462	0.464
Vanadinrubidiummalaun	1.915	2.50	2.56
Vanadinkaliummalaun	1.782	66.49	198.4
Vanadinammoniummalaun	1.687	28.45	39.76
Vanadinthalliummalaun	2.342	9.96	11.06

Die Brechungsindices der Krystalle wurden von Dr. BARTALINI bestimmt, welcher mir die Resultate seiner Bestimmungen freundlichst mitgeteilt hat.

„Vanadinrubidiummalaun. Mit einem optischen Prisma $\{111\}:\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ wurden die Refraktionsindices bestimmt: für mittleres Rot 1.4689, für mittleres Grün 1.4758 und für Violett 1.4799. Mit weißem Lichte erhält man ein Absorptionsspektrum nur mit dem Rot, Grün und Violett. Das monochromatische, Li-, Na- und Thalliumlicht geht nicht hindurch.

Vanadincäsiummalaun. Mit einem optischen Prisma $\{111\}:\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ wurden die Brechungsindices bestimmt: für mittleres Rot 1.4757, für Gelb 1.4780, für Grün 1.4807 und für Violett 1.4878. Für das Na-Licht 1.4779 und mit einem anderen Prisma $\{111\}:\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ für dieselbe Lichtart 1.4783.

Vanadiumthalliummalaun. Mit einem optischen Prisma $\{111\}:\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ wurden die Brechungsindices bestimmt: für mittleres Rot 1.5070, für mittleres Grün 1.5138 und für Violett 1.5219. Mit einem anderen Prisma $\{111\}:\{\bar{1}00\}$ wurde erhalten; für Rot 1.5082, für Grün 1.5143 und für Violett 1.5196. Das Li-, Na- und Thalliumlicht gehen nicht durch und das weiße Licht wird beim Durchgang durch die Krystalle (wenigstens bei den angewandten sehr kleinen Krystallen) nur zu den drei Zonen rot, grün und violett reduziert.

Vanadinammoniummalaun. An einem optischen Prisma $\{111\}:\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ wurden die Brechungsexponenten bestimmt: für mittleres Rot 1.4737, Gelb 1.4751, Grün 1.4784, Blau 1.4839, Violett 1.4858, für Na-Licht 1.4752. An einem anderen Prisma: $\{111\}:\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ für mittleres Rot 1.4732, Gelb 1.4769, Blau 1.4820, Violett 1.4862, für Na-Licht 1.4759.

Pharmaceutisches Laboratorium der Istituto Superiore Florenz, Oktober 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Oktober 1896.

Ein Experiment mit Gold.

Von

M. CAREY LEA.¹

Ich kam zuweilen in die Lage, ein Anzahl Goldlösungen reduzieren zu müssen und wandte zu diesem Zwecke Natriumhypophosphit an. Die Lösungen zeigten das gewöhnliche Verhalten, jedoch mit einer Ausnahme, in welchem speziellen Falle sie sich tief smaragdgrün färbte. Nach Verlauf von 10 Minuten hörte die Erscheinung auf und das Metall fiel aus.

Ich habe darauf die Bedingungen untersucht, unter denen sich dieser Vorgang abspielt und auch eine Erklärung gefunden.

Eine gewogene Menge reinen Goldes wurde aufgelöst und die so erhaltene Lösung zweimal bis zur Trockne eingedampft. Das gebildete Chlorid wurde darauf mit soviel Wasser aufgenommen, daß sich in je 10 ccm 1 g metallisches Gold befand. Darauf wurde eine 10⁰/₀ige Lösung von Natriumhypophosphit bereitet. Beim Vermischen dieser Lösungen in verschiedenen Verhältnissen trat die grüne Färbung auf. Folgende Arbeitsweise ergab das befriedigendste Resultat:

15 ccm der Hypophosphitlösung werden in ein Becherglas gebracht und darauf 1 ccm der Goldlösung und 1 Tropfen Schwefelsäure hinzugegeben. Sobald die Lösung sich ein wenig dunkel zu färben beginnt — was in ungefähr 2 bis 4 Minuten eintritt — werden 30 ccm Wasser hinzugefügt. Sie nimmt dann eine durchsichtige grüne Färbung an, trübt sich jedoch allmählich. Wird nach Verlauf einer Stunde filtriert, so ist das Filtrat entweder gelb oder grün gefärbt (im ersteren Falle ändert sich jedoch die Farbe bald in Grün); es bleibt eine Zeit lang durchsichtig und trübt sich dann wieder. Dieser Vorgang wiederholt sich mehrere Male.

Die nächstliegende Annahme wäre die, daß das von PRAT² beschriebene olivgrüne Oxyd des Goldes, AuO, die Erscheinung ver-

¹ Ins Deutsche übertragen von P. PFEIFFER in Zürich.

² ROSCOE und SCHORLEMMER, [2] 2, 377.

ursache. Bei den obigen Filtrationen bleibt jedoch eine sehr kleine Menge einer blauschwarzen Substanz zurück, welche kein Oxyd, sondern freies Gold ist.

Die grüne Farbe der Flüssigkeit verdankt daher ihre Entstehung einer kleinen Menge von Gold, das in seiner blauen Modifikation in sehr feiner Verteilung vorhanden ist und zusammen mit der gelben Farbe der unzersetzten Lösung die grüne Färbung erzeugt.

Schüttelt man die Lösung ein wenig, anstatt sie zu filtrieren, und bleibt sie dann einige Zeit sich selbst überlassen, so schlägt sich an den Wandungen des Becherglases Gold nieder, dessen Farbe im reflektierten Licht gelblichbraun, dagegen im durchgelassenen hellblau ist.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. November 1896.

Sachregister.

R=Referat.

A.

Absorptionsapparate für die Elementaranalyse 72 R.
Acetylsilber-Silbernitrat 372 R.
Äthylen 372 R.
Alaun, Nachweis im Wein 67 R.
Alaune des Vanadinsesquioxids 441.
Alkalikarbonate und karbonathaltige Alkalilaugen, volumetrische Bestimmung 127.
Aluminium, Trennung v. Eisen 435. — 67 R., 370 R.
Aluminiumchlorid, Verbindung mit Phenolen 370 R.
Ammoniak, Verbindung mit Aluminiumchlorid 370 R. — Verhalten gegen Ferri- und Ferrochlorid 375 R.
Ammoniumferricyanid, Ersatz für Schwefelammonium in der Analyse 72 R.
Analyse anorganischer Körper, Fortschritte im Zeitraum Juli-Dezember 1895 59.
Antimon, Bestimmung 65 R.
Argon 62 R., 537 R., 358 R., 359 R., 360 R.
Arsen 63 R., 64 R.
Arsenselenverbindungen 377 R.
Arsentrisulfid 377 R.
Atomgewichte, Einheit ders. 229. — Magnesium 81.
— Kohlenstoff 371 R.
Z. anorg. Chem. XIII.

B.

Baryum, Bestimmung 66 R.
Beryll, Aufschliessung 364 R.
Beryllerde, Reindarstellung 364 R.
Beryllium, technische Gewinnung 364 R.
Berylliumkarbid 364 R., 365 R.
Blei, Trennung von Antimon und Zinn 69 R. — Trennung von Arsen 69 R. — Trennung von Wismut 69 R. — Trennung von Quecksilber 69 R.
Bleiglanz, quantitative Analyse 69 R.
Bor, amorphes 366 R.
Borsäure 66 R., 366 R.
Buretten 72 R.

C.

Cadmium, Bestimmung als Oxyd 110. — elektrolytische Reinigung 157. — Trennung von Kupfer 70 R.
Calcium, Trennung von Baryum und Strontium 67 R.
Calciumchromat 380 R.
Carbonado 371 R.
Chlorsaurer Kalk, Nachweis im Chlorkalk 60 R.
Chlorwasser, photochemische Zersetzung 380 R.
Chrom 67 R., 379 R.
Chromamalgam 379 R.
Chrombasen, Konstitution 172.
Chromsilicid 373 R.

Chromsulfid 380 R.
Cyan, Bestimmung 65 R.

D.

Durchsichtigkeit der Lösungen
farbloser Salze 19.
Ditolylverbindungen, schwefel-
selen- und tellurhaltige 379 R.
Dissoziation 73.
Diazomethandisulfonsäure 378 R.

E.

Eisen, Trennung von Aluminium 435.
Eisengruppe, quantitative Trennung
der einzelnen Metalle derselben 67 R.
Eisennitrososulfid 382 R.
Eisenoxyd 68 R., 382 R.
Eisensilicid 373 R.
Elektrolyse 72 R.
Element, neues, in den Terbinerden
371 R.

F.

Fluor, quantitativer Nachweis 60 R.
Fluoride organischer Säuren 380 R.

G.

Gas, neues, verglichen mit dem Helium
der Sonne 361 R. — neues, erhalten
aus dem Uraninit 361 R.
Gasanalyse 72 R.
Gase, erhalten aus Eliasit 361 R. —
aus verschiedenen Mineralwässern
537 R.
Gold, ein Experiment mit demselben
447.
Goldminerale, Verarbeitung 363 R.
Graphit aus Pegmatolit 372 R.
Graphitvarietäten 371 R.

H.

Halogene, Bestimmung in Gemischen
ihrer Silbersalze 60 R.
Helium 358 R., 359 R., 360 R. 361 R.
Hydrazide und Azide der Kohlen-
säure 372 R.
Hypochlorite, Umsetzung in Chlo-
rate 385.

J.

Jodinverbindungen 372 R.
Iridiumammoniakverbindungen
211.

K.

Kalium, Bestimmung 66 R., 381 R.
Kalium und Natrium, Nachweis u.
Trennung 161.
Kaliumcyanat, Nachweis neben Cy-
anid 65 R.
Kalk, Bestimmung im Wasser 67 R.
Kalksalze, titrimetrische Bestimmung
67 R.
Karbonylchlorid 372 R.
Kieselsäure, Löslichkeit 373 R. —
Trennung der löslichen von Quarz
65 R.
Kieselsäuregel 233.
Kobalt, Nachweis 68 R.
Kobaltbasen, Konstitution 172.
Kobaltsalze 16.
Kobaltsilicid 382 R.
Kobalttriamminnitrit 175.
Kohlendioxyd, Bestimmung 65 R.
Kohlenstoff, Atomgewicht 371 R. —
Bestimmung im Eisen 65 R.
Kohlenstoffverbindungen von Me-
tallen der seltenen Erden 370 R.
Kolloide 233.
Korrosionserscheinungen
an Zinkplatten 151.
Kritische Temperatur, Nachweis
29.
Kupfer, Bestimmung 70 R.
Kupfersilicid 363 R.

L.

Lithiumsubchlorid 362 R.
Lithiumwasserstoff 362 R.
Löslichkeit von Blei und Wismut in
Zink 29.

M.

Magnesium, Atomgewichtsbestim-
mung 81.
Magnesiumsilbernitrit 363 R.

Mangan, Trennung von Silber und Quecksilber 67 R.
 Mangansilicid 381 R.
 Mangansulfid 381 R.
 Mafsanalyse 72 R.
 Mercurochlorid, Zersetzung 407.
 Methylorange als Indikator 127.
 Meteorite 371 R.
 Molybdänsäure, Bestimmung 71 R., 101.

N.

Natrium, Trennung von Kalium 161 R.
 — Gegenwart in dem elektrolytisch dargestellten Aluminium 362 R.
 Natriumthiosulfat, Löslichkeit in Alkohol 378 R.
 Nickel, titrimetrische Bestimmung 68 R.
 Nickelsalze 16.
 Nickelsilicid 382 R.

P.

Phenolphthalëin als Indikator 127.
 Phosphor, jodometrische Bestimmung im Eisen 117.
 — Verbindungen mit Selen 191.
 — Verbindung mit Kalium u. Natrium 363 R.
 Phosphorhalogenide, Einwirkung auf Kupfer 363 R.
 Phosphorsäure, Bestimmung 62 R.
 Pipette 72 R.
 Platinäthylsulfidverbindungen 383 R.
 Platindiammoniakdipyridinverbindungen 383 R.
 Platinmetalle, Einfluß auf die Richtigkeit der Goldinquantationsproben 72 R.
 Platinverbindungen, Konstitution 383 R.
 Platosemidiammin, Doppelsalz 36.

Q.

Quecksilber, Trennung von den Metallen der Arsen- und Kupfergruppe

69 R. — Bestimmung 70 R. — Trennung von Mangan, Blei und Wismut 70 R. — Nachweis im Harn 70 R.

Quecksilberjodür, Einwirkung von Anilin 365 R. — Einwirkung von Phenol 365 R. — Einwirkung von Alkohol 366 R. — Einwirkung der Hitze 366 R.

R.

Rhodiumbasen, Konstitution 172.

S.

Salpetersäure, Einwirkung auf verschiedene Salze 376 R.
 Salzsäure, Einwirkung auf Kupfer 363 R.
 Sauerstoff, Bestimmung in der Luft und in Lösung 418.
 — der Atmosphäre, Ursprung 378 R.
 Schwefel, Bestimmung im Eisen 60 R.
 — Bestimmung in Kupfererzen 61 R.
 Schweflige Säure, qualitativer Nachweis 61 R. — Bestimmung 61 R.
 Schwefelsäure, Bestimmung 61 R.
 Selen, Verbindungen mit Phosphor 191.
 Selenige Säure, Reduktion durch Jodwasserstoff 379 R.
 Selenmonoxyd 121.
 Selensäure, Reduktion durch Jodwasserstoff 379 R.
 Silber, Trennung von Mangan 68 R.
 — Bestimmungen in Kupfer 69 R.
 — Bestimmungen in Eisen u. Stahl 69 R.
 Silbernitrosoruthenate 383 R.
 Spektralanalyse 72 R.
 Stahl 38.
 Stickoxyd, Einwirkung auf Ferrochlorid 376 R. — Verbindung mit Eisenchlorür 376 R. — Einwirkung auf Wismut- und Aluminiumchlorid 376 R.
 Stickstoff, Bestimmung nach Kjeldahl 61 R. — Absorption durch Lithium 362 R. — direkte Vereinigung mit Metallen 375 R. — Verbindung m. Schwefelkohlenstoff 375 R.

Stickstoffdioxyd, Reduktion 376 R.
Stickstoffoxydul, Reduktion 376 R.
— Einwirkung auf Metalle und Metalloxyde 376 R.
Stickstoffpentasulfid 200.
Sulfate, Nachweis neben Sulfiten und Thiosulfaten 61 R.
Sulfoxyantimoniate 377 R.

T.

Tellur, Bestimmung 169.
Thioessigsäure, Ersatz für Schwefelwasserstoff in der Analyse 72 R.
Thionylbromid 378 R.
Thionylchlorobromid 378 R.
Thiosulfate, Nachweis neben Sulfaten und Sulfiten 61 R.
Thorium, Trennung von d. seltenen Erden 412.
Titan, kolorimetrische Bestimmung 66 R.

U.

Überchlorsäure 381 R.
Uran, Bestimmung 68 R.
Urankarbid 374 R.

V.

Vanadin, Bestimmung 127.
Vanadinsäure, Reduktion durch Jod- und Bromwasserstoffsäure 113.
— volumetrische Bestimmung 113.

W.

Wasser, Bestimmung im techn. Ammonsulfat 593.
Wasserstoff, Affinität 377 R.
Weißblech, Analyse 71 R.
Wismut, Trennung von Kobalt 68 R.
— Trennung von Blei 69 R. —
Trennung von Kobalt 70 R. — quantitative Bestimmung 209.

Z.

Zink, Bestimmung 67 R.
Zinkchlorid, Dissoziation durch Wasser 365 R.
Zinkkarbonat 1.
Zinkoxyjodide 365 R.
Zinnsulfophosphid 374 R.

Autorenregister.

R=Referat, B=Bücherbesprechung.

A.

Anden, H. A., und Fewler, G. J.,
Einwirkung von Salpetersäure auf
verschiedene Salze 376 R.

B.

Barthe, L., zur quantitativen Bor-
säurebestimmung 66 R.

van Bemmelen, J. M., Die Absorp-
tion. Das Wasser in den Kolloïden,
besonders in dem Gel der Kiesel-
säure 233.

Benou, A., Karbonylchlorid 372 R.

Bergami, F., Bestimmung der Phos-
phorsäure 62 R.

Berthelot, M., Argon u. seine Ver-
bindungen 358 R.

— Verbindung des Stickstoffes mit
Schwefelkohlenstoff 375 R.

Besson, A., Thionylbromid u. Thio-
nylchlorobromid 378 R.

Bhaduri, Über die Umwandlung der
Hypolite in Chlorate 385.

— Über die Zersetzung von Merkuro-
chlorid u. die Bestimmung von freiem
Chlor 407.

Bleier, O., Gasburetten 72 R.

Bloch, F., Titrimetrische Bestimmung
der Kalksalze in den Sationen
67 R.

Boot, J. C., Neue Pipette 72 R.

Bornträger Kaliumtetroxalat als Ur-
titersubstanz 72 R.

Bouchard, Ch., Vorkommen v. Argon
u. Helium in einigen Mineralwassern
359 R.

Braithwaite, J., Reduktion d. Eisen-
oxyde durch Kohlenoxyd 382 R.

Breckenridge, J. E., s. Kreider, O. A.

Bredt, J., und Posth, W., Absorp-
tionsapparate f. d. Elementaranalyse
72 R.

British Association, Sitzungs-
bericht, Argon und Helium 359 R.

Brizard, M. L., Silbernitrosoruthenate
383 R.

Browning, Ph. E., Reduktion der
Vanadinsäure durch Jod- und Brom-
wasserstoffsäure u. die volumetrische
Bestimmung desselben durch Titra-
tion in alkalischer Lösung mit Jod
113.

— und Goodman, R. J., Über die
Anwendung verschiedener organi-
scher Verbindungen zur Bestimmung
des Vanadins 427.

— und Jonas, L. C., Bestimmung des
Cadmiums als Oxyd 110.

Brunck, O., Bestimmung des Anti-
mons 65 R.

C.

Cameron, A., Bestimmung d. Alkali-
salze in feuerfesten Thonen 66 R.

Campredon, L., Bestimmung des
Schwefels im Eisen 60 R.

- Carnot, A., Neue Bestimmungsmethode des Arsens 64 R.
 Causse, H., Kjeldahl'sche Methode der Stickstoffbestimmung 61 R.
 Cavallero, G., Neues Azotometer 72 R.
 Cay, Le Roy W. Mc, Sulfoxyantimoniate 377 R.
 Clenell, J. C., Bestimmung d. Cyans in Cyanidlaugen 65 R.
 Clever, A., s. Muthmann, W.
 v. Cloedt, E., s. Jannasch, P.
 Collan, U., Bestimmung von schwefeliger Säure und Schwefelsäure in den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases 61 R.
 Colson, A., Fluoride organ. Säuren 380 R.
 Crookes, W., Spektrum des Argons 358 R.
 Curtius, H., und Heidenreich, K., Hydrazide und Azide der Kohlensäure 372 R.
 Cushman, A. S., Qualitative Trennung des Cadmiums vom Kupfer 70 R.

D.

- van Dam, W., Kjeldahl'sche Methode der Stickstoffbestimmung 61 R.
 Danesi s. Mauro.
 Deeley, R. M., Stellung von Helium u. Argon unter den Elementen 359 R.
 — Helium und das Gas X 359 R.
 Dennigès, G., Kjeldahl'sche Methode der Stickstoffbestimmung 61 R.
 Dennis, L. M., Über die Trennung des Thoriums von den seltenen Erden durch stickstoffwasserstoffsäures Kalium 412.
 Deslandres, H., Absorption d. Stickstoffes durch Lithium bei gewöhnlicher Temperatur 362 R.
 Dufau, E., Krystallisiertes, neutrales Calciumchromat 380 R.
 Dupasquier, Trennung des Calciums von Baryum und Strontium 67 R.
 Dyer, B., Kjeldahl'sche Methode der Stickstoffbestimmung 61 R.

E.

- Eckenroth, H., Analyse des Bleiglanzes 69 R.
 Eder, J. M., und Valenta, E., Rote Argonspektrum 358 R.
 Edinger, A., Nachweis der Halogene in organischen Verbindungen 60 R.
 Edwards, A. M., Löslichkeit d. Kieselsäure 373 R.
 Engel, R., Einwirkung der Salzsäure auf Kupfer 363 R.
 Euler, H., s. Friedheim, C.

F.

- Fairbanks, Charlotte, Jodometrische Methode zur Bestimmung des Phosphors im Eisen 117.
 — s. Gooch, F. A.
 Palmer, di Forest, A., Wellenlänge der D₃-Heliumlinie 361 R.
 Férée, J., Chromamalgam und metallisches Chrom 379 R.
 Fewler, G. J., s. Anden, H. A.
 Foerster, F., s. Mylius, F.
 François, M., Einwirkung v. Phenol auf Quecksilberjodür 365 R.
 — Einwirkung des Anilins auf Quecksilberjodür 365 R.
 — Einwirkung von Alkohol auf Quecksilberjodür 366 R.
 — Einwirkung der Hitze auf Quecksilberjodür 366 R.
 Fresenius, R., Nachweis von chloresäurem Kalk im Chlorkalk 60 R.
 — und Hintz, E., Bestimmung des Urans in Phosphorsäure und Arsensäure enthaltenden Erzen 68 R.
 Friedheim, C., u. Euler, H., Trennung u. Bestimmung der Molybdänsäure 71 R.
 — und Michaelis, P., Die Methoden zur quantitativen, gewichtsanalytischen Bestimmung des Arsens 63 R.
 — und Michaelis, P., Trennung des Arsens von anderen Elementen 64 R.
 Funk, R., s. Mylius, F.

G.

- Geissler, E., Nachweis des Arsens 63 R.
 Georges, Nachweis von Alaun in Wein 67 R.
 Giacomelli, L., Qualitativer Nachweis von schwefliger Säure neben Kohlensäure und Schwefelsäure 61 R.
 — Prüfung von Eisenoxyd auf Chrom 68 R.
 Girardet, F., s. Meslaus.
 Glücksmann, C., Offizinelle Blausäurebestimmungen 65 R.
 Gooch, F. A., u. Fairbanks, Jodometrische Bestimmung der Molybdänsäure 101.
 — und Havens, F. S., Über eine Methode zur Trennung von Eisen und Aluminium 435.
 — und Morgan, W. C., Bestimmung des Tellurs durch Fällung als Jodid 169.
 — und Reynolds, W. G., Reduktion der Selensäure und selenigen Säure durch Jodwasserstoff 379 R.
 Goodman, R. J., s. Browning, P. E.
 de Gramont, A., Beitrag z. Spektralanalyse 72 R.
 Granger, A., Einwirkung der Phosphorhalogenide auf Kupfer 363 R.
 — Zinnsulfophosphid 374 R.
 Guntz, Lithiumsubchlorid 362 R.
 — Lithiumwasserstoff 362 R.

H.

- Hare, C. L., Qualitative Trennung der Metalle der Eisengruppe 67 R.
 Hartley, W. N., Funkenspektrum des Argons 358 R.
 Havens, F. S., s. Gooch, F. A.
 Heath, G. L., Bestimmung v. Schwefel in Kupfer 61 R.
 Heidenreich, K., s. Curtius, H.
 Henderson, J., s. Walker, J.
 Hendrixson, W. S., Beiträge zur Kenntnis der Dissoziation in Lösungen 73.

- Henry, L., Berylliumkarbid 365 R.
 Hillebrand, W. F., Kolorimetrische Titanbestimmung 66 R.
 Hintz, E., s. Fresenius, R.
 Hubert, A., s. Nivière, G.
 Hughes, J., Bestimmung des Wassers in Handelsproben von Ammonsulfat 59 R.
 Hugot, C., Verbindungen des Phosphors mit Kalium u. Natrium 363 R.

J.

- Jannasch, P., und v. Cloedt, E., Trennung des Mangans von Silber und Quecksilber 67 R.
 — — Trennung des Bleis von Quecksilber 69 R.
 — — Trennung des Quecksilbers von Mangan, Blei und Wismut 70 R.
 — und Kammerer, Trennung des Mangans von anderen Elementen 67 R.
 — — Trennung von Wismut u. Kobalt 68 R.
 — — Trennung von Silber u. Mangan 68 R.
 — — Quantitative Analyse des Bleiglanzes 69 R.
 — — Trennung des Wismuts von Kobalt 70 R.
 — und Rose, E., Trennung des Bleis von Antimon und Zinn 69 R.
 — — Trennung des Wismuts von Kobalt 70 R.
 — und Schmitt, F., Trennung des Bleis von Arsen 69 R.
 Jay, H., Verbreitung der Borsäure in der Natur 366 R.
 — und Oupasquier, Quantitative Borsäurebestimmung 66 R.
 Ilinski, M., Nachweis v. Kobalt 68 R.
 Jörgensen, G., Wirksamkeit der Borsäure auf Indikatoren 66 R.
 Jörgensen, S. M., Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen VIII. 172.
 John, W., s. Permann, E. P.

Jolles, A., Bestimmung des Kalkes im Wasser 67 R.

— Nachweis von Quecksilber im Harn 70 R.

Jones, L. C., s. Browning, Ph. E.

Ishenski und Nikitin, Nachweis des Arsens 63 R.

— und Radswizki, Bestimmung von Quecksilber bei Gegenwart organischer Substanzen 70 R.

K.

Kammerer, H., s. Jannasch, P.

Kaufmann, L., Reaktionen des amalgamierten Aluminiums 370 R.

Kellas, A., Gehalt der Luft an Argon vor und nach der Atmung 537 R.

— s. Ramsay, W.

Keller, H. F., u. Maas, P., Schwefelbestimmung in Kupfererzen 61 R.

Klason, P., Platindiammoniakdipyridinverbindungen 383 R.

— Konstitution der Platinverbindungen 383 R.

— Platinäthylsulfidverbindungen 383 R.

Klimenko, E., Einfluß der Salzsäure und der Chlorsalze auf die photochemische Zersetzung des Chlorschwefels 380 R.

de Koningh, L., Bestimmung der Phosphorsäure 62 R.

— Nachweis des Arsens 63 R.

— Bestimmung des Baryums 66 R.

— Bestimmung des Kaliums 66 R.

— Analyse technischer Bleiarten 69 R.

Kraut, K., Kohlensaures Zinkoxyd 1.

Kreider, D. A., Darstellung d. Überchlorsäure und ihre Anwendung zur Bestimmung des Kaliums 381 R.

— Über die Bestimmung des Sauerstoffes in der Luft und in wässriger Lösung 418.

— und Breckenridge, J. E., Trennung und Nachweis von Kalium und Natrium 161.

Kuenen, J. P., u. Randall, W. W., Ausdehnung von Argon und Helium durch die Wärme 360 R.

Küster, F. W., Kritische Studien zur volumetrischen Bestimmung von karbonathaltigen Alkalilaugen und von Alkalikarbonaten, sowie über das Verhalten von Phenolphthalein und Methylorange als Indikatoren 127.

L.

Lasne, H., Bestimmung des Aluminiums in Phosphaten 67 R.

Lea, M. C., Ein Experiment mit Gold 447.

Lebeau, P., Berylliumkarbid 364 R.

— Aufschließung des Berylls u. Darstellung der Beryllerde 364 R.

Lecoq de Boisbaudran, Neues Element der Terbinerden 371 R.

Lewes, Vivian B., Einwirkung der Wärme auf Äthylen 372 R.

Liechti, P., Apparat zur Abmessung kleiner Quecksilbermengen bei der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung 72 R.

Limb, Claudius, Trennung des Argons vom atmosphärischen Stickstoff 537 R.

Lindemann und Motten, Bestimmung der Phosphorsäure 63 R.

Lockyer, Norman J., Das neue aus dem Uraninit erhaltene Gas 361 R.

— Die aus Eliasit erhalt. Gase 361 R.

Low, Jodidprobe der Kupferbestimmung 70 R.

Lunge, G., Trennung der löslichen Kieselsäure von Quarz 66 R.

— Zur Analyse von Weißblech 71 R.

M.

Maas, P., s. Keller, H. F.

Marie, C., und Marquis, R., Eisen-nitrososulfat 382 R.

Marquis s. Marie, C.

Mauro und Danesi, Bestimmung der Molybdänsäure 71 R.

Meslaus und Girardet, F., Fluoride organischer Säuren 380 R.

- Mesle, M., Verarbeitung von Gold-
mineralien 363 R.
- Michaelis, P., s. Friedheim, C.
- Michaëlis, W., Trennung der lös-
lichen Kieselsäure von Quarz 65 R.
- Moberger, J. H., Nachweis des Arsens
63 R.
- Moissan, H., Gegenwart von Natrium
in dem auf elektrolytischem Wege
dargestellten Aluminium 362 R.
- Amorphes Bor 366 R.
- Aluminium und seine Legierungen
370 R.
- Graphitvarietäten 371 R.
- Karbonado 371 R.
- Meteorite 371 R.
- Verbindungen des Siliciums mit
Eisen, Chrom und Silber 373 R.
- Urankarbid 374 R.
- Graphit aus Pegmatholit 372 R.
- More, Th., Titrimetrische Bestimmung
des Nickels 68 R.
- Moreu, Ch., Gegenwart von Argon
und Helium in den Gasen einer Mi-
neralquelle 359 R.
- Morgan, W. C., s. Gooch, F. A.
- Motten s. Lindemann.
- Mourlot, A., Krystallisiertes Chrom-
sulfid 380 R.
- Wasserfreies, krystallisiertes Man-
gansulfid 381 R.
- Müller, A. S., Verhalten von Am-
moniak gegen Ferri- u. Ferrochlorid
375 R.
- Muthmann, W., und Clewer, A.,
Verbindungen des Phosphors mit dem
Selen 191.
- Stickstoffpentasulfid 200.
- und Mavrow, F., Quantitative Be-
stimmung des Wismuts 209.
- Mylius, F., Foerster, F., u. Schöne,
G., Untersuchungen über d. Stahl 38.
- und Funk, R., Korrosionserschei-
nungen an Zinkplatten 151.
- — Elektrolytische Reinigung des
Cadmiums 157.

N.

- Näg, Ch., Neue Kobalt- und Nickel-
salze 16.
- Neubauer, H., Phosphorsäurebestim-
mung nach d. Molybdänmethode 63 R.
- Neumann, B., s. Nissenson, H.
- Newald, H. F., Spektrum des Argons
358 R.
- Nikitin s. Ishewski.
- Nissenson, H., und Neumann, B.,
Zinktitration 67 R.
- — Analyse technischer Bleiarten
69 R.
- — Bestimmung von Kupfer 70 R.
- Nivière, G., und Hubert, A., quan-
titative Bestimmung des Fluors als
Fluorwasserstoff 60 R.

O.

- Oettel, F., Modifikationen an Burettten
72 R.
- Obszewski, K., Überführung des
Argons in den flüssigen und festen
Zustand 358 R.
- Ouvrard, L., s. Troost, L.

P.

- Palmaer, W., Iridiumammoniakver-
bindungen (Schluß) 211.
- Parker, H. G., s. Richards, T. W.
- Parmentier, P., Löslichkeit des Na-
triumthiosulfats in Alkohol 378 R.
- Pattinson J., und Pattinson, H. S.,
Bestimmung der Phosphorsäure 62 R.
- v. Pechmann, H., und Mank, Ph.,
Diazomethandisulfonsäure 378 R.
- Peipers, Methode der Kohlenstoff-
bestimmung in Eisen 65 R.
- Peirce, W., Existenz des Selenmon-
oxydes 121.
- Permann, E. P., und John, W.,
Borax als Urmaß der Alkalimetrie.
Methylorange als Indikator 72 R.
- Perrier, G., Verbindungen des Alu-
miniumchlorides mit Phenolen 370 R.
- Perrot, L., Dissoziation des Zink-
chlorides durch Wasser 365 R.

- Petterson, O., Kohlenstoffverbindungen von Metallen der seltenen Erden 370 R.
 Phipson, T. L., Ursprung des atmosphärischen Sauerstoffes 378 R.
 Piccini, A., Alaune des Vanadinsesquioxys. II. Teil. 441.
 Posth, W., s. Bredt, J.
 Priwoznik, E., Einfluss einiger Platinmetalle auf die Richtigkeit der bei den Goldinquantationsproben erzielten Resultate 72 R.

R.

- Radswizki s. Ishewski.
 Raikew, P. N., Nachweis der Halogene in organischen Verbindungen 60 R.
 Ramsay, W., Helium 361 R.
 — und Kellas, Al., Untersuchung von Gasen aus verschiedenen Mineralwässern 537 R.
 Ramsay, W., s. Rayleigh, Lord.
 Randall, W. W., s. Kuenen, J. P.
 Rayleigh, Lord, Physikalische Eigenschaften von Argon u. Helium 358 R.
 — und Ramsay, W., Argon ein neuer Bestandteil der Atmosphäre 358 R.
 — Brechung und Viscosität von Argon und Helium 360 R.
 Reynolds, W. G., s. Gooch, F. A.
 Richards, T. W., und Parker, H. G., Neubestimmung des Atomgewichtes von Magnesium 81.
 Richmond, O. H., Borax in der Alkalimetrie 72 R.
 Rosenheim, A., Fortschritte in der Analyse anorganischer Körper im Zeitraum Juli-Dezember 1895 59.
 Rossel, A., Direkte Vereinigung des Stickstoffes mit Metallen 375 R.
 Runyan, E. G., und Wiley, H. W., Bestimmung der Phosphorsäure 62 R.

S.

- Sabatier, P., und Senderens, J. B., Reduktion von Stickstoffoxydul durch Metalle 376 R.

- Sabatier, P., und Senderens, J. B., Reduktion des Stickstoffdioxydes durch feuchtes Eisen und Zink 376 R.
 — — Einwirkung von Stickoxydul auf Metalle und deren Oxyde 376 R.
 Santer, H., Chrombestimmung 67 R.
 Schiff, R., und Tarugi, N., Ersatz von Schwefelwasserstoff in der qualitativen Analyse durch Thioessigsäure 72 R.
 Schloesing, Th., Bestimmung des Argons 62 R. 358 R.
 Schneider, E. A., Nachweis von Kaliumcyanat neben Kaliumcyanid 65 R.
 Schoene, G., s. Mylius, F.
 Schou, D., Doppelsalz des Platosemidiamins 36.
 Schuyten, M. C., Nachweis der Halogene in organischen Verbindungen 60 R.
 Senderens, J. B., s. Sabatier, P.
 Seubert, K., Einheit d. Atomgewichte 229.
 Sherman, H., Kjeldahl'sche Methode der Stickstoffbestimmung 61 R.
 Smith, R. G., Nachweis von Sulfaten, Sulfiten und Thiosulfaten nebeneinander 61 R.
 — E. A., Silber- und Goldbestimmungen in Kupfer und Kupferstein 69 R.
 Sostegni, L., Bestimmungsmethoden des Kupfers 70 R.
 Spiegel, L., Magnesiumsilbernitrit 363 R.
 Spring, W., Durchsichtigkeit der Lösung farbloser Salze 19.
 — und Romanoff, L., Löslichkeit von Blei und Wismut in Zink, Nachweis einer kritischen Temperatur 29.
 — Hydrat des Arsenisulfides und seine Zersetzung durch Druck 377 R.
 Steen, O., Quantitative Trennung von Blei und Wismut 69 R.
 Stillmann, J. M., und Yoder, Minnie B., Verbindung von trockenem Ammoniak mit Aluminiumchlorid 370 R.

Stone, G. C., Maßanalytische Bestimmung des Zinks 67 R.

Szarvasy, Neue Arsenselen und arsen-selenschwefelhaltige Verbindungen 377 R.

T.

Tarugi, N., Nachweis von Chrom 67 R.
— Ersatz des Schwefelammoniums in der qualitativen Analyse durch Ammoniumferricyanid 72 R.

Tarugi, N., s. Schiff, R.

Tassilly, M., Zinkoxyjodide 365 R.

Thomas, V., Stickoxyd-Eisenchlorürverbindungen 376 R.

— Einwirkung von Stickoxyd auf Wismut- und Aluminiumchlorid 376 R.

— Einwirkung des Stickoxydes auf Ferrochlorid 376 R.

Troost, L., und Ouyard, L., Verbindung des Magnesiums mit Argon und Helium 360 R.

— — Ursprung von Argon und Helium in den Gasen der Schwefelquellen 360 R.

U.

v. Uslar, C., Trennung des Quecksilbers von den Metallen der Arsen- und Kupfergruppe 69 R.

V.

Valenta, E., s. Eder, J. M.

Vandavelde, A. J. J., Affinität von Wasserstoff in der Hitze. Einwirkung auf Arsen und Antimon 377 R.

Vanino, L., Maßanalytische Bestimmung der arsenigen Säure 64 R.

Vigouroux, M., Kupfersilicid 363 R.

— Mangansilicid 381 R.

— Nickel- und Kobaltsilicid 382 R.

Villiers, A., und Fayelle M., Qualitativer Nachweis der Borsäure 66 R.

W.

Wagner, P., Bestimmung der Phosphorsäure 62 R.

Walker, J., und Henderson, J., Nachweis der Halogene in organischen Verbindungen 60 R.

Wanklyn, J. A., Atomgewicht des Kohlenstoffes 371 R.

Warren, H. N., Silber- und Goldbestimmungen in Eisen und Stahl 69 R.

— Technische Gewinnung von Beryllium 364 R.

Weley, H. W., s. Runyan, E. G.

Willgerodt, C., Acetylsilber-Silbernitrat, fettaromatische Jodverbindungen 372 R.

Winton, A. L., Bestimmung des Kaliums 66 R.

Y.

Yoder, Minnie B., s. Stillmann, J. M.

Z.

Zeiser, F., Schwefel-selen- u. tellurhaltige Ditolylverbindungen 379 R.

Verlag von LEOPOLD VOSS in Hamburg,
Hohe Bleichen 34.

Anleitung zur mikrochemischen Analyse. Von Prof. Dr. H. Behrens (Delft). 1895. M. 6.—, geb. M. 7.—. Organischer Teil: I.—IV. Heft 1895/97. M. 2.— bzw. M. 5.—, 4.50, 4.50.

Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Vergleichende Studien von H. Behrens, Professor an der polytechnischen Schule zu Delft. Mit 3 Figuren im Text und 123 Figuren auf 16 Tafeln. 1894. Gebunden M. 14.—.

Physikalisch-chemische Methoden. Von Dr. J. Traube, Privatdocent an der technischen Hochschule zu Berlin. Mit 97 Abbildungen im Text. 1893. M. 5.—.

Spezielle Methoden der Analyse. Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie. Von G. Krüss. Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage. Mit 35 Abbildungen im Text. 1893. M. 3.50.

Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie. Von Prof. Dr. G. Krüss in München und Dr. Hugo Krüss in Hamburg. Mit 34 Abbildungen im Text und 6 Tafeln. 1891. M. 8.—.

Technik der Experimentalchemie. Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente für Lehrer und Studierende, sowie zum Selbstunterricht. Von Prof. Dr. Rudolf Arendt. Zweite, umgearbeitete Auflage. Mit 780 Abbildungen und einer Figurentafel. 1892. M. 20.—, geb. M. 22.50.

Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. Von Dr. Lassar-Cohn (Königsberg). Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 42 Figuren im Text. 1893. M. 7.50.

Moderne Chemie. Zwölf Vorträge, vor Ärzten gehalten. Von Dr. Lassar-Cohn, Privatdocent an der Universität Königsberg. 1891. M. 3.50.

Die Chemie im täglichen Leben. Gemeinverständliche Vorträge von Prof. Dr. Lassar-Cohn (Königsberg). Zweite, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 21 Abbildungen. 1897. Gebunden M. 4.—.

Repetitorium der Chemie. Von Prof. Dr. Carl Arnold (Hannover). Siebente, verbesserte und ergänzte Auflage. 1896. Gebunden M. 6.—.

Die Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungsmitteln etc. Von Dr. Fritz Elsner. Sechste, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 169 Abbildungen im Text. 1893. M. 12.—, geb. M. 14.50.

Handbuch der organischen Chemie. Von F. Beilstein. Dritte Auflage. Band I. 1893. M. 45.—, geb. M. 49.—; Band II. 1896. M. 63.—, geb. M. 68.—; Fortsetzung in Lieferungen zum Preise von je M. 1.80.

Chemisches Centralblatt. Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie. Redaktion: Prof. Dr. Rudolf Arendt (Leipzig-Gohlis).

Wird von 1897 ab von der Deutschen chemischen Gesellschaft herausgegeben. Die Preise der früheren Bände habe ich besonders herabgesetzt und liefere z. B. Jahrg. 1894—96 (6 Bände) für M. 80.— statt 180.—, 1889—93 (10 Bände) für M. 80.— statt 300.—, 1889—96 (16 Bände) für M. 120.— statt 480.—, einzelne Bände aus 1889—93 für M. 10.— statt 30.—, aus 1894—96 für M. 15.— statt 30.—.

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, C. W. BLOMSTRAND-Lund, B. BRAUNER-Prag,
F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala,
A. COSSA-Turin, W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, W. GIBBS-
Newport, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-
Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-
Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, V. MEYER-Heidelberg, L. MOND-
London, L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS
ROOZEBOOM-Leiden, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover,
W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London,
CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

sowie mit besonderer Unterstützung von

W. Nernst

o. Professor an der Universität Göttingen

Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie

herausgegeben von

Richard Lorenz

Professor für Elektrochemie am eidg. Polytechnikum in Zürich.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 10. Februar 1897.

Inhalt.

	Seite
Iyotibhushan Bhaduri, Über die Umsetzung der Hypochlorite in Chlorate. Mit 3 Figuren im Text	385
Iyotibushan Bhaduri, Notiz über die Zersetzung von Merkurochlorid und die Bestimmung von freiem Chlor	407
L. M. Dennis, Über die Trennung des Thoriums von den anderen seltenen Erden durch stickstoffwasserstoffsäures Kalium.	412
D. Albert Kreider, Über die Bestimmung des Sauerstoffes in der Luft und in wässriger Lösung. Mit 1 Figur im Text	418
Philip E. Browning u. Richard J. Goodman, Über die Anwendung einiger organischer Säuren zur Bestimmung von Vanadin	427
F. A. Gooch und F. S. Havens, Eine Methode zur Trennung des Aluminiums von Eisen	435
A. Piccini, Über die Alaune des Vanadinsesquioxids	441
M. Carey Lea, Ein Experiment mit Gold	447
Sachregister	
Autorenregister	
Titel und Inhaltsverzeichnis zu Band XIII.	

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- A. Miolati, Über gemischte Halogenplatinate. (22. Dezember 1896.)
A. Andreocci, Über den Schwefelstickstoff. (22. Dezember 1896.)
F. W. Küster, Die Einheit der Atomgewichte. (2. Januar 1897.)
Bohuslav Brauner, Die Basis der Atomgewichte. (2. Januar 1897.)
K. A. Hofmann, Eine neue Klasse von Metallammoniakverbindungen. Zweite Mitteilung. (11. Januar 1897.)
K. A. Hofmann, Ferrialkalisalze der schwefligen Säure. (11. Januar 1897.)
K. A. Hofmann und W. O. Rabe, Reaktionen von Mercaptiden mit Alkylhaloiden. (19. Januar 1897.)
W. Muthmann und E. Schröder, Die Trennung des Tellurs vom Antimon. (23. Januar 1897.)

Beiträge werden unter der Adresse des Herausgebers:

== *Herrn Professor Dr. Richard Lorenz in Zürich, Polytechnikum* ==

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein größerer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von aufsereuropäischen Ländern in deutscher Sprache einlaufen, wird in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen andern Abhandlungen erhalten die Herren Autoren auf Wunsch Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an Prof. Dr. R. LORENZ, Zürich, Polytechnikum, zu schicken; durch Zurücksendung der korrigierten Bogen geben im besonderen diejenigen Herren Autoren, deren Abhandlungen durch Vermittelung der Redaktion übersetzt wurden, ihre Zustimmung zum Text der Übersetzung.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreißig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite

zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Um eine möglichst vollständige und schnelle Berichterstattung zu erreichen, wird um gefl. Einsendung aller **Sonder-Abzüge**, **Dissertationen**, **Monographien** u. s. w. aus dem Gebiete der anorganischen Chemie bald nach Erscheinen an den Herausgeber ersucht.

Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefaßt werden. — Ein Band kostet M 12.—.

Anzeigen.

Anzeigen 40 Pf. die durchlaufende Petitzeile Raum. Bei größeren Anzeigen und Wiederholungen bedeutende Ermäßigung. Annahme durch die Verlagsbuchhandlung Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34, sowie bei allen Annoncen-Expeditionen.

Soeben erschienen und gratis erhältlich:

Katalog 15, Chemie	} Bibliothek Loth. v. Meyer, -Tübingen. Abth. II. III. Richard Jordan, Naturwiss. Antiquariat.
Katalog 16, Physik	
München.	
Blüthenstrasse 19.	

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Zeitschrift für

Psychologie und Physiologie der Sinnesorgane.

In Gemeinschaft mit

S. Exner, E. Hering, J. v. Kries, Th. Lipps, G. E. Müller, C. Pelman,
W. Preyer, C. Stumpf

herausgegeben von

Herm. Ebbinghaus und Arthur König.

Sechs Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes M. 15.—.

Die Zeitschrift enthält neben wertvollen Originalabhandlungen einen sehr **reichhaltigen und gründlichen Litteraturbericht**, ganz eingehende **Besprechungen** besonders hervorragender Werke und jährlich eine Bibliographie der gesamten einschlägigen Litteratur. Der Stoff ist nach folgenden Abteilungen geordnet: I. Allgemeines. II. Anatomie der nervösen Zentralorgane. III. Physiologie der nervösen Zentralorgane. IV. Sinnesempfindungen. Allgemeines. V. Physiologische und psychologische Optik. VI. Physiologische und psychologische Akustik. VII. Die übrigen spezifischen Sinnesempfindungen. VIII. Raum, Zeit, Bewegung, Zahl. IX. Bewusstsein und Unbewusstes. Aufmerksamkeit. Schlaf. Ermüdung. X. Uebung, Assoziation und Gedächtnis. XI. Vorstellungen. Erkenntnislehre. Sprache. XII. Gefühle. XIII. Bewegungen und Handlungen. XIV. Neuro- und Psychopathologie. XV. Sozialpsychologie. Sittlichkeit und Verbrechen.

== Probeheft unentgeltlich. — Postzeitungsliste 1897 No. 8075. ==

Anleitung zur **mikrochemischen Analyse.**

Von

H. Behrens,

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Mit einem Vorwort von Professor **S. Hoogewerff.**

Mit 92 Figuren im Text. **ℳ 6.—**, gebunden **ℳ 7.—**.

Naturwiss. Rundschau: Wir möchten das vorliegende Buch dringend der Beachtung der Chemiker empfehlen. Die Anwendung des Mikroskops in der Analyse ist ja heute noch äußerst selten, obwohl uns dasselbe in vielen Fällen rasch und sicher Aufschluss giebt über Fragen, die sich auf dem üblichen Wege nur mit Aufwand von viel Mühe und Zeit, so und so oft überhaupt nicht einwandfrei lösen lassen. Dazu sind die Substanzmengen, welche für Anstellung einer mikrochemischen Analyse in Frage kommen, außerordentlich gering; Bruchtheile eines Milligramms genügen für sie und ergeben Präparate von dauerndem Bestand, die jederzeit wieder zum Vergleich hervorgeholt werden können — Wir sind überzeugt, daß die Anregung, welche durch das Buch des Herrn Behrens diesem Zweige der Analyse gegeben wurde, bald reiche Früchte tragen wird.


Krit. Vierteljahrsb. üb. d. Berg- u. Hüttenmänn. Litt.: Es eröffnet die vorliegende Arbeit einen Einblick in eine junge Methode mikroskopischer Untersuchung, der noch eine reiche Zukunft bevorstehen dürfte.

Zeitschr. f. angew. Chemie: Das eigenartige Buch sei der Beachtung aller Analytiker bestens empfohlen.

Chem. Industrie: Das vorliegende Werk verdient in hohem Grade die Beachtung aller praktisch thätigen Chemiker.

Centralbl. f. Nahrungs- u. Genussmittel: es ist überraschend, in welcher einfachen und exakten Weise bei nur geringem Zeitaufwande schwierige und zeitraubende qualitative Untersuchungen ausgeführt und die bei der quantitativen Analyse erhaltenen Körper auf ihre Reinheit geprüft werden können.

Chem. Centralbl.: Nach den Methoden bedarf der Chemiker nur eines Mikroskopes und eines Reagenzienkastens, um schnell und mit großer Sicherheit für das Resultat Gemenge zu analysieren, welche auf dem gewöhnlichen analytischen Wege nur mit Aufwand von viel Mühe und Zeit entwirrt werden können . . . Ein Hauptvorteil der Methode besteht in der Anlegung von Dauerpräparaten, die stets als Belegstücke dem Analysenprotokoll beigelegt werden können. — Hervorgehoben zu werden verdient schließlich aber doch noch der enorme pädagogische Nutzen, welchen die mikrochemischen Methoden für den angehenden Analytiker mit sich bringen, da derselbe durch sie u. a. zu ungleich vorsichtigerem Operieren und zu schärferem Beobachten gezwungen wird als sonst.

 Hierzu eine Beilage der Verlagsbuchhandlung **Leopold Voss** in **Hamburg**.

